

微观组织特征相的 电子结构及疲劳性能

WEIGUAN ZUZH TEZHENGXIANG DE DIANZI JIEGOU JI PILAO XINGNENG

孙跃军 杨绍斌 时海芳 李思南 著



冶金工业出版社
Metallurgical Industry Press



WEIGUAN ZUZHITZHENGGXIANG DE DIANZI JIEGOU JI PILAO XINGNENG

ISBN 978-7-5024-6316-8



9 787502 463168 >

定价30.00元

销售分类建议:材料科学

微观组织特征相的 电子结构及疲劳性能

孙跃军 杨绍斌 时海芳 李思南 著

北 京
冶金工业出版社

内 容 简 介

本书共分7章。第1、2章介绍了结构钢微观组织特征相、相界面电子结构及其统计值的计算方法；第3~6章分别介绍了中碳结构钢淬火、淬火+低温回火、淬火+中温回火、淬火+高温回火微观组织特征相及相界面的电子结构与力学性能的理论计算；第7章在前面叙述的基础上，阐述了微观组织特征相及相界面的电子结构参数与疲劳学科基本问题的关系，并通过有关计算对中碳结构钢的疲劳性能进行了预测。

本书可供从事材料科学和疲劳断裂学科的科学工作者、高等院校相关专业的教师及研究生参考。

图书在版编目(CIP)数据

微观组织特征相的电子结构及疲劳性能/孙跃军等著. —北京:
冶金工业出版社, 2013. 6

ISBN 978-7-5024-6316-8

I. ①微… II. ①孙… III. ①结构钢—显微组织(金相学)—
研究 IV. ①TG142. 41

中国版本图书馆CIP数据核字(2013)第132636号

出 版 人 谭学余

地 址 北京北河沿大街嵩祝院北巷39号, 邮编100009

电 话 (010)64027926 电子信箱 yjcs@cnmip.com.cn

责任编辑 杨盈园 美术编辑 彭子赫 版式设计 孙跃红

责任校对 李 娜 责任印制 张祺鑫

ISBN 978-7-5024-6316-8

冶金工业出版社出版发行; 各地新华书店经销; 北京慧美印刷有限公司印刷

2013年6月第1版, 2013年6月第1次印刷

169mm×239mm; 10.25印张; 201千字; 144页

30.00元

冶金工业出版社投稿电话: (010)64027932 投稿邮箱: tougao@cnmip.com.cn

冶金工业出版社发行部 电话: (010)64044283 传真: (010)64027893

冶金书店 地址: 北京东四西大街46号(100010) 电话: (010)65289081(兼传真)

(本书如有印装质量问题, 本社发行部负责退换)

序 言

从化学上来说，单个原子的性质取决于外层的价电子结构；从物理上来说，大量原子凝聚成材料时材料的性质应取决于凝聚态原子的电子结构。柯垂尔早就提出过从原子电子结构层次计算合金性质的思想。然而，从合金电子结构层次计算合金力学性能的报道却始见于本世纪初。从合金的电子结构层次计算合金力学性能的困难来源于两个方面：一是合金电子结构及其参数计算的困难；二是合金电子结构参数与合金力学性能关系的数值运算的困难。

20 世纪 70 年代，国际著名 X 射线晶体学家，已故中国科学院院士余瑞璜教授发表了“固体与分子经验电子理论”，后来余瑞璜院士的助手张瑞林教授又将“固体与分子经验电子理论”的基本思想、原子双态杂化及计算方面的典型应用汇总成专著《固体与分子经验电子理论》。由于这个理论给出的是正空间的信息，物理图像清楚，计算方法简洁，获得广大材料科学工作者的重视。

众所周知，材料电子结构层次的理论计算，广泛采用的是第一性原理。这种计算的核心是构造原子的势函数，解 Schrodinger 方程，通过自洽求解体系的总能量，然后去讨论材料中的各种问题；“固体与分子经验电子理论”的核心是构造原子的双态杂化，解决 Pauling 的键距方程，通过自洽求解晶体原子共价键上的电子分布及原子所处的状态，然后去讨论材料中的各种问题。

“固体与分子经验电子理论”将原子的外层电子分为共价电子 n_c (成键电子) 和晶格电子 n_l (非键电子), 磁电子 n_m 和哑对电子 n_d (自旋相反下沉于轨道上的电子)。认为晶体中成键两原子共价键上的共用电子对 n_α 与共价键距 $D_{n\alpha}$ 的关系满足 Pauling 的键距方程 $D_{A-B} = R_A + R_B - \lg n$, 在固体与分子经验电子理论中即是方程:

$$D_{n\alpha} = R_u(I) + R_v(I) - \beta \lg n_\alpha$$

式中, R_u 、 R_v 分别为两原子的单键半距 $R(I)$; α 为晶体中两原子形成的共价键的键序; $\alpha = A, B, C \cdots$; β 为一常数。

当 $D_{n\alpha}$ 为实验键距, 且 $R_u(I)$ 和 $R_v(I)$ 为已知时, n_α 便可从理论进行计算。

晶体中两原子共价键上的共用电子对数 n_α 愈多, 共价键结合愈强, 因此晶体的强度应愈高。如果将合金相原子共价键上的共用电子对数 n_α 与合金力学性能的关系转变为数值计算, 那么便可从合金的电子结构参数出发, 结合相变计算合金的力学性能。这正是利用电子结构参数计算非调质钢力学性能和本书利用淬火、回火微观组织电子结构参数计算淬火、回火力学性能及讨论疲劳科学基本问题的切入点。

但情况正如开始所说的那样, 合金电子结构及其参数计算的定态是很困难的。“固体与分子经验电子理论”认为, 固体或分子中的原子, 一般都处在由原子的头态 h (基态或靠近基态的激发态) 和尾态 t (最高价态) 杂化后的某一杂化状态。 h 态和 t 态杂化的阶数 K 或杂化

状态数 σ 由公式 $K = \frac{\tau' l' + m' + n'}{\tau l + m + n} \times \sqrt{\frac{l' + m' + n'}{l + m + n}} \times \frac{l \pm \sqrt{3m} \pm \sqrt{5n}}{l' \pm \sqrt{3m'} \pm \sqrt{5n'}}$ 决

定, 其中 l, m, n 和 l', m', n' 分别表示 h 态和 t 态的 s, p, d 的共价

和晶格电子数。当 s 态是晶格电子时取 $\tau=0$ ，是共价电子时 $\tau=1$ 。对于 $s-p$ 杂化，例如 C 原子， $K=6$ ，即 C 原子有 6 种杂化状态；对于 $s-p-d$ 杂化，例如 Fe， $K=18$ ，即 Fe 原子有 18 种杂化状态。原子的每一种状态 σ 都具有各自的状态参数： $C_{\text{ho}\sigma}$ （头态成分）、 $C_{\text{lo}\sigma}$ （尾态成分）， $C_{\text{lo}\sigma} = \frac{1}{1+k^2}$ ， $C_{\text{ho}\sigma} = 1 - C_{\text{lo}\sigma}$ ； $n_{\text{co}\sigma}$ （共价电子数）、 $n_{\text{lo}\sigma}$ （晶格电子数）、 $n_{\text{co}\sigma} + n_{\text{lo}\sigma} = n_{\text{To}\sigma}$ （总价电子数）； $R(I)_{\sigma}$ （单键半距）， m_{σ}^{3d} （磁电子数），如本书中的表 1-2（C 原子的双态杂化表）和表 1-3（Fe 原子的双态杂化表）所示。如果解 Fe-C 合金奥氏体中的 Fe 和 C 原子的键距方程 $D_{(\text{na})\sigma}^{\text{C-Fe}} = R_{\text{C}}(I)_{\sigma} + R_{\text{Fe}}(I)_{\sigma} - \beta \lg n_{\alpha}$ ，表 1-2 中 C 原子 6 个杂阶上的 n_{c}^{C} 和 $R^{\text{C}}(I)$ 和表 1-3 中 Fe 原子 18 个杂阶上的 n_{c}^{Fe} 和 $R^{\text{Fe}}(I)$ 都需代入上述方程中，于是将有 $6 \times 18 \times 18$ 个原子组态 σ 的解。在 $\sigma = 6 \times 18^2 = 1944$ 个原子组态中，哪些原子组态是 C、 Fe^{e} 、 Fe^{f} 原子可能存在的状态呢？这就是原子状态的确定即定态问题。固体与分子经验电子理论定态时采用的方法是将计算得到的理论键距 D_{na} 与用晶格常数计算得到的实验键距 \overline{D}_{na} 进行比较，当满足 $\Delta D_{\text{na}} = |D_{\text{na}} - \overline{D}_{\text{na}}| < 0.005\text{nm}$ 时便可认为原子所处的状态是晶体中原子可能存在的状态。尽管这样，定态后原子所处的状态 σ 数仍然很大。如果需要确定晶体中的原子所处的最可几状态，则和第一性原理一样需要用自恰法。固体与分子经验电子理论确定原子的最可几状态时，最有效的方法是采用原子磁矩定态。当理论计算中某一原子组态 σ 上的磁矩 m_{σ}^{3d} 与实验上测得的磁矩相符或相近时，这一组态便可认为是原子最可几的状态。如果没有实验数据可以参考，原子最可几状态的确定将是困难的。

自1978年“固体与分子经验电子理论”问世以来,许多材料科学工作者将“固体与分子经验电子理论”运用于材料科学电子结构层次的理论研究中。在材料成分-加工及相变-组织结构-力学性能的关系等许多方面做了有意义的探讨。由于没有一个公认的电子结构定态标准,用电子结构参数去计算合金的力学性能的研究尚不多见。

21世纪初,刘志林在“国家自然科学基金项目”的连续资助下,以 α -Fe的力学性能为基础,用合金相最强共价键上的共用电子数 n_A 及相界面的最小电子密度差 $\Delta\rho$ 计算强化系数和强化权重,尝试了连铸连轧非调质钢力学性能的理论计算。尽管计算结果与生产实测值符合较好,但因合金相中原子最可几组态的确定缺乏理论上的可靠依据,因而计算结果的准确性理应受到质疑。在这种情况下,林成博士在他的“高强高韧钛合金电子结构及力学性能计算”博士论文中,依据“宏观物理量应是微观状态统计值”的思想,采用电子结构参数的统计值,用于钛合金的共析转变的计算及讨论与实际符合较好。于是刘志林、林成又用合金相最强共价键共用电子对数 n_A 的统计值 n'_A ,相界面电子密度差 $\Delta\rho$ 的统计值 $\Delta\rho'$ 代替了可几值 n_A 及 $\Delta\rho$,用于非调质钢力学性能的理论计算,结果与生产实测及科研实验值符合均较好。从而一定程度上解决了“固体与分子经验电子理论”计算中人为定态混乱的问题,也为电子结构参数与力学性能关系的数值计算提供了一条可行的途径。

应该说,已有的关于合金相及相界面电子结构计算方面的文献及专著,对相及相界面电子结构及其统计值的计算都比较简洁,读者初读起来有些困难,本书第1、2章专门介绍了合金相及相界面电子结构

及其统计值的计算方法,且较详细,这将解决读者阅读及入门的困难。本书虽是在上述研究基础上,运用“固体与分子经验电子理论”计算了结构钢淬火及不同温度的回火微观组织的电子结构,但是利用相及相界面电子结构参数的统计值 n'_A 、 $\Delta\rho'$ 及相和相界面上可能存在的原子状态组数 σ_N 和 σ , 计算了淬火、不同温度回火的力学性能,并结合微观组织的电子结构参数讨论了疲劳学科中的基本问题,是一种极具新意的探索! 本书给出的淬火、回火钢电子结构及力学性能的计算,将使结构钢电子结构层次的研究更加完整。同时本书又将电子结构层次的研究深入到疲劳与断裂,这更具重要的学科意义。无疑,本书的研究又丰富了计算材料科学的基础内容,也将电子理论在材料科学研究中的应用又向前推进了一步。

1999年, C. W. Lung 和 N. H. March 在《Mechanical of Metals》一书中曾预言:“未来的10年中,在合金电子结构与力学性能的关系研究方面将有新的突破”。显然,本书是继《合金电子结构参数统计值及合金力学性能计算》之后又一部具有重要参考价值的专著,相信它将会在合金电子结构及力学性能关系的研究进展中发挥更积极的作用。我衷心地祝贺这部专著的出版!

刘恩林
2013.5

目 录

引言	1
1 微观组织特征相电子结构参数计算基础	5
1.1 微观组织特征相的电子结构参数	5
1.2 微观组织特征相共价键络、共价键距、等同键数的确定	6
1.2.1 $D_{(\alpha)}^{u-v}$ 、 D_{α}^{u-v} 的确定	6
1.2.2 I_{α} 的计算	7
1.2.3 奥氏体晶胞的共价键络、实验键距及等同键数 I_{α}	7
1.3 微观组织共价键上电子分布 n_{α} 的计算公式	8
1.4 利用 BLD 法求解共价键上的共价电子分布 n_{α}	8
1.4.1 利用 BLD 法推导 r_{α}	8
1.4.2 建立 n_A 方程, 求解 n_{α}	10
1.4.3 奥氏体晶胞各条共价键上的共用电子对数计算	10
1.5 微观组织特征相原子状态组数 σ 的计算	11
1.5.1 EET 的原子状态参数	11
1.5.2 EET 的原子杂化状态	12
1.5.3 利用 BLD 法计算奥氏体晶胞中的原子状态数 σ_N	14
1.6 微观组织特征相的类型	16
1.7 微观组织特征相电子结构参数 n_{α} 的统计值 n'_{α} 的计算	16
1.8 小结	17
2 微观组织相界面电子结构参数计算基础	19
2.1 微观组织相界面	19
2.1.1 奥氏体化微观组织中的相界面 $\gamma - \text{Fe}_{(111)} / \text{A} - \text{Fe} - \text{C}_{(111)}$	19
2.1.2 淬火微观组织中的相界面	20
2.1.3 低温回火微观组织中的相界面	21
2.1.4 中温回火微观组织中的相界面	21
2.1.5 高温回火微观组织中的相界面	21
2.2 微观组织相界面的电子结构参数	22

2.2.1	微观组织相平面的电子密度 ρ	22
2.2.2	相界面的电子密度差 $\Delta\rho$	22
2.2.3	相界面上的原子组态数 $\sigma_{(hkl)/(uvw)}$	23
2.3	含 C 晶胞相平面电子密度 $\rho_{(hkl)}$ 的计算	23
2.3.1	$\sum n_{\alpha}^{(110)} I_{\alpha}^{(110)}$ 的计算	23
2.3.2	$S_{(110)}$ 的计算	26
2.3.3	$\rho_{(110)}^{\alpha-\text{Fe}-\text{C}}$ 的计算	26
2.3.4	晶面电子密度 $\rho_{(hkl)}$ 的多值性	27
2.4	α -Fe 晶胞相平面电子密度的计算	28
2.4.1	α -Fe 晶胞的电子结构	29
2.4.2	α -Fe 晶胞 (110) 面的电子密度	30
2.5	马氏体晶胞 (110) 面的电子密度	30
2.6	微观组织相界面电子密度差 $\Delta\rho$ 和 σ 的计算	31
2.7	微观组织相界面电子密度差统计值 $\Delta\rho'$ 的计算	32
2.8	小结	32
3	淬火微观组织特征相的电子结构及力学性能理论计算	34
3.1	计算力学性能的电子结构参数	34
3.2	淬火微观组织中的特征相	35
3.2.1	奥氏体化微观组织中的特征相	35
3.2.2	淬火微观组织中的特征相	35
3.3	淬火微观组织中的相界面	35
3.4	特征相 α' -Fe-C 晶胞 n'_A 的计算	36
3.5	α' -Fe-C-M、 α' -Fe-M、 α' -Fe 晶胞 n'_A 值的计算	39
3.6	$\Delta\rho'$ 的计算	41
3.6.1	α' -Fe _{(110)}/α'-Fe-M₍₁₁₀₎ 界面的 $\Delta\rho'$ 值}	41
3.6.2	α' -Fe _{(110)}/α'-Fe-C-(M)₍₁₁₀₎ 相界面的 $\Delta\rho'$ 值}	43
3.7	马氏体转变的强化机制	45
3.7.1	固溶强化及强化系数	45
3.7.2	界面强化及强化系数	46
3.8	马氏体转变的强化权重 W	46
3.9	淬火马氏体强度的计算	48
3.9.1	淬火马氏体固溶强化强度增量的计算	48
3.9.2	淬火马氏体界面强化强度增量的计算	48
3.9.3	淬火马氏体的强度计算	49

3.10 淬火马氏体伸长率的计算	49
3.10.1 无碳马氏体的伸长率	49
3.10.2 淬火马氏体固溶强化伸长率的降低量	50
3.10.3 淬火马氏体界面强化伸长率的降低量	50
3.10.4 淬火马氏体伸长率的计算	51
3.11 淬火马氏体冲击功的计算	51
3.11.1 固溶强化产生的冲击功降低量 ΔA_K	51
3.11.2 界面强化产生的冲击功降低量	51
3.11.3 原子状态组数 σ_N 引起的冲击功改变	52
3.11.4 淬火马氏体冲击功的计算	53
3.12 45 钢淬火马氏体力学性能	53
4 低温回火组织特征相的电子结构及力学性能的理论计算	54
4.1 ε -Fe ₃ C 相电子结构的计算	54
4.1.1 ε -Fe ₃ C 最强共价键共价电子对数 n_A 及原子状态 组数 σ_N 的计算	54
4.1.2 ε -Fe ₃ C 最强共价键电子对数统计值 n'_A 的计算	58
4.2 α -Fe-C _{(110)}/ε-Fe₃C₍₀₀₀₁₎ 相界面电子密度差 $\Delta\rho$ 及 统计值 $\Delta\rho'$ 的计算}	58
4.2.1 ε -Fe ₃ C 晶胞 (0001) 晶面电子密度 $\rho_{(0001)}^{\varepsilon-\text{Fe}_3\text{C}}$ 的计算	58
4.2.2 α -Fe-C 晶胞 (110) 晶面的电子密度 $\rho_{(110)}^{\alpha-\text{Fe}-\text{C}}$ 的计算	58
4.2.3 α -Fe-C _{(110)}/ε-Fe₃C₍₀₀₀₁₎ 界面电子密度差 $\Delta\rho$ 的计算}	60
4.2.4 α -Fe-C _{(110)}/ε-Fe₃C₍₀₀₀₁₎ 界面原子状态组数 σ 的计算}	61
4.2.5 α -Fe-C _{(110)}/ε-Fe₃C₍₀₀₀₁₎ 界面电子密度差统 计值 $\Delta\rho'$ 的计算}	61
4.3 含有合金元素 M 时统计值 n'_A 、 $\Delta\rho'$ 的计算	61
4.4 ε -Fe ₃ C、 ε -(FeM) ₃ C 相及相界面电子结构参数的统计值	61
4.5 马氏体最强键键能 E_A 的计算	62
4.5.1 \bar{B} 值的计算	63
4.5.2 \bar{F} 值的计算	63
4.5.3 E_A 的计算	65
4.5.4 含合金元素 M 的 E_A 计算	66
4.5.5 淬火马氏体含 C 晶胞 α -Fe-C、 α -Fe-C-M 和 ε -Fe ₃ C、 ε -(FeM) ₃ C 结构单元 E'_A 的计算	66
4.6 淬火马氏体低温回火时的相变及强化机制的电子理论分析	66

4.6.1 相变分析	66
4.6.2 强化机制分析	67
4.7 回火马氏体的强化系数及强化权重	67
4.7.1 回火马氏体的强化系数	67
4.7.2 回火马氏体的强化权重	67
4.8 回火马氏体的力学性能计算	68
4.8.1 回火马氏体强度的计算	68
4.8.2 回火马氏体伸长率的计算	69
4.8.3 回火马氏体冲击功的计算	70
4.9 45 钢低温回火的力学性能	70
5 马氏体中温回火产物的电子结构及力学性能的理论计算	72
5.1 屈氏体的电子结构参数	72
5.2 $\theta - \text{Fe}_3\text{C}$ 相的共价键络、等同键数及键距方程	72
5.3 $\theta - \text{Fe}_3\text{C}$ 最强共价键共价电子数统计值 n'_A 及原子状态组数 σ_N 的计算	74
5.4 合金 $\theta - \text{Fe}_3\text{C}$ 相 n'_A 及 σ_N 的计算	75
5.5 $\theta - \text{Fe}_3\text{C}/\alpha$ 相界面电子结构参数的计算	79
5.5.1 屈氏体中 α 相 $(\bar{1}12)$ 晶面电子密度 $\rho_{(\bar{1}12)}$ 的计算	79
5.5.2 屈氏体中 $\theta - \text{Fe}_3\text{C}$ 、 $\theta - (\text{FeM})_3\text{C}(001)$ 晶面电子密度的计算	81
5.5.3 $\alpha_{(\bar{1}12)}/\theta - \text{Fe}_3\text{C}_{(001)}$ 界面电子密度差统计值 $\Delta\rho'$ 及原子状态组数 σ 的计算	82
5.5.4 屈氏体相及相界面的电子结构参数	83
5.6 马氏体中温回火时的相变	84
5.7 屈氏体强化机制的电子理论分析	85
5.7.1 固溶强化	85
5.7.2 界面强化	85
5.8 屈氏体的强化权重	85
5.8.1 C、Mn 的强化权重	86
5.8.2 Si、Ni 的强化权重	87
5.8.3 Cr 的强化权重	88
5.9 中温回火强度计算	89
5.9.1 含 C、Mn 结构单元中温回火时强度变化量的计算	89
5.9.2 含 Si、Ni 结构单元强度变化量的计算	90
5.9.3 $\alpha - \text{Fe} - \text{M}$ 结构单元强度变化量的计算	91

5.9.4 含 Cr 结构单元强度的变化量	91
5.9.5 中温回火转变产物强度的计算	91
5.10 中温回火转变伸长率的计算	92
5.10.1 含 C、Mn 结构单元伸长率的计算	92
5.10.2 含 Si、Ni 结构单元伸长率的计算	93
5.10.3 α -Fe-M 结构单元伸长率的改变量	93
5.10.4 含 Cr 结构单元的伸长率	94
5.10.5 中温回火产物伸长率的计算	95
5.11 中温回火转变冲击功的计算	95
5.11.1 含 C、Mn 结构单元冲击功的计算	95
5.11.2 含 Si、Ni 结构单元冲击功的计算	96
5.11.3 α -Fe-M 结构单元冲击功的计算	96
5.11.4 σ_N 对 α -Fe-M 结构单元冲击功的影响	97
5.11.5 含 Cr 结构单元冲击功的计算	97
5.11.6 中温回火产物冲击功的计算	98
5.12 45 钢中温回火产物的力学性能	98
6 马氏体高温回火产物的电子结构及力学性能的理论计算	99
6.1 高温回火相变及权重的计算	99
6.1.1 含 C、Mn 结构单元的相变及权重计算	99
6.1.2 含 Si、Ni 结构单元的相变及权重计算	100
6.1.3 含 Cr 结构单元的相变及权重	103
6.2 高温回火的强化机制	104
6.3 高温回火强度计算	105
6.3.1 含 C、Mn 结构单元强度的计算	105
6.3.2 含 Si、Ni 结构单元强度的计算	106
6.3.3 含 Cr 结构单元强度改变量的计算	107
6.3.4 α -Fe-M 结构单元强度的计算	108
6.3.5 高温回火产物强度计算	108
6.4 高温回火伸长率的计算	109
6.4.1 含 C、Mn 结构单元伸长率的计算	109
6.4.2 含 Si、Ni 结构单元伸长率的计算	110
6.4.3 含 Cr 结构单元伸长率的计算	111
6.4.4 α -Fe-M 结构单元伸长率的计算	112
6.4.5 高温回火伸长率的计算	113

6.5 高温回火冲击功的计算	113
6.5.1 含 C、Mn 结构单元冲击功的计算	113
6.5.2 含 Si、Ni 结构单元冲击功的计算	114
6.5.3 含 Cr 结构单元冲击功的计算	115
6.5.4 α -Fe-M 结构单元冲击功的计算	115
6.5.5 σ_N 值对 α -Fe-M 单元冲击功的影响	116
6.5.6 高温回火产物冲击功的计算	116
6.6 45 钢高温回火后的力学性能	117
7 微观组织特征相的电子结构与疲劳性能	118
7.1 表征疲劳性能的电子结构参数	118
7.1.1 特征相的电子结构参数	118
7.1.2 特征相界面的电子结构参数	118
7.2 特征相 n_A^{\max} 和 n_A^{\min} 的计算	119
7.3 特征相界面 $\Delta\rho_{\max}$ 和 $\Delta\rho_{\min}$ 的计算	120
7.4 疲劳曲线上第二类中断的电子理论分析	122
7.4.1 第二类中断	122
7.4.2 低碳钢微观组织特征相的电子结构参数与第二类中断的关系	123
7.5 微观组织的电子结构对疲劳裂纹形成及扩展的影响	124
7.5.1 n'_A 和 $\Delta\rho'$ 与微观组织疲劳裂纹形成的关系	124
7.5.2 n_A^{\max} 和 n_A^{\min} 值与微观组织特征相疲劳裂纹萌生和扩展的关系	125
7.5.3 $\Delta\rho_{\min}$ 和 $\Delta\rho_{\max}$ 与微观组织特征相界面疲劳裂纹萌生和扩展的关系	126
7.6 特征相及相界面的电子结构参数与疲劳裂纹扩展不同阶段的关系	126
7.6.1 $\lg d\alpha/dN - \lg \Delta K$ 曲线	126
7.6.2 A 区的特征与特征相电子结构的关系	127
7.6.3 B 区的特征与特征相界面电子结构的关系	128
7.6.4 C 区的特征与特征相界面电子结构关系	130
7.7 不扩展裂纹与特征相及相界面电子结构的关系	131
7.7.1 软钢中的不扩展裂纹	131
7.7.2 不扩展裂纹对应的特征相和相界面及其电子结构	132
7.7.3 特征相及相界面的电子结构对不扩展裂纹的影响	132
7.8 微观组织的电子结构对疲劳裂纹扩展阈值 ΔK_{th} 的影响	133
7.9 淬火回火微观组织的电子结构及其疲劳性能预测	135
7.9.1 淬火、不同温度回火微观组织的电子结构	135
7.9.2 淬火、不同温度回火微观组织的疲劳性能预测	137

7.9.3 预测结果印证	138
7.10 45 钢调质微观组织疲劳性能理论预测	139
7.10.1 45 钢调质微观组织的电子结构	139
7.10.2 45 钢调质微观组织特征强度的计算	139
7.10.3 45 钢调质微观组织疲劳性能预测	140
7.10.4 预测结果印证	140
参考文献	142

引 言

合金的疲劳断裂与化学成分、组织结构、晶体缺陷密切相关。合金热处理是调整组织结构,改善缺陷的重要工艺方法。为使合金具有优异的抗疲劳性能,应该对合金进行适当的热处理。过去的研究已经发现,不同微观组织的钢在疲劳载荷作用下显示出不同的抗疲劳能力和不同的疲劳寿命,基于微观组织基础上的模型化方法已用于疲劳载荷下合金行为的定量描述中。随着计算机的广泛使用,依据合金真实的热处理组织变化计算合金的力学性能从而定量地揭示合金的疲劳断裂机制将成为可能。图1给出了一种基于微观组织变化计算材料力学性能的程序流。

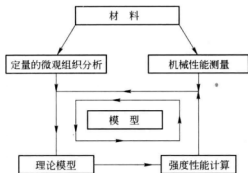


图1 基于微观组织模拟化计算材料力学性能的程序流

图1中概略地表示出材料强度性能模型化的基本程序。实验输入数据取自材料定量的微观组织特征相和综合力学性能的测量。这个程序的核心是当把实验数据输入到理论计算模型后,计算的结果必须能够与实验测量的强度性能相吻合,其准确性必须经得起检验并在模型化过程中能不断地提高。

基于这种思想,本书以含0.45% C的碳素钢为例,从理论上计算了淬火及不同温度下回火的力学性能及不同显微组织对疲劳断裂性能的影响。计算中输入的是微观组织(淬火马氏体、回火马氏体、屈氏体、索氏体)的特征相及其电子结构参数。力学性能的测量值选用了0.45% C钢的淬火、回火曲线及疲劳曲线中的实验值。程序的核心部分为微观组织特征相电子结构参数统计值及其强化系数、强化权重与力学性能的数值计算公式。0.45% C钢淬火后不同温度回火的

力学性能计算值见表1。0.45% C 钢淬火不同温度回火后的力学性能曲线如图2所示。表1的计算取自热处理相变充分完成的状态,相变温度对应回火温度范围的中间值,即低温回火温度为220℃,中温回火温度为400℃,高温回火温度为600℃。

表1 0.45% C 钢淬火、回火力学性能的理论计算

热处理工艺	微观组织特征相	σ_b /MPa	δ /%	A_K /J
淬火(不回火)	淬火马氏体	1525.52048	3.18661	19.49812
淬火+低温回火(220℃)	回火马氏体	1607.56861	6.04589	31.88835
淬火+中温回火(400℃)	屈氏体	1171.74647	16.16156	86.42615
淬火+高温回火(600℃)	索氏体	686.01160	29.91154	175.76330

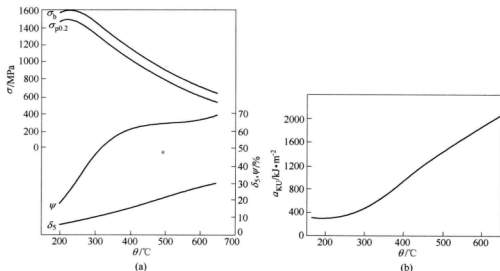


图2 0.45% C 钢淬火、回火性能曲线(850℃淬火)

(a) 回火温度对拉伸性能的影响; (b) 回火温度对冲击韧性的影响

比较表1与图2可见理论计算的力学性能与回火温度曲线上的实验值符合较好。回火温度下力学性能的计算是在表1中淬火马氏体力学性能的基础上进行的,因此回火温度下力学性能计算值的准确性也反映了淬火马氏体力学性能计算的可靠性(图2中淬火马氏体力学性能无实验值)。

计算得到的0.45% C 钢淬火和低、中、高温回火时微观组织特征相电子结构参数的统计值见表2。

马氏体为C在 α -Fe中的固溶体 α -Fe-C,由于钢中的含C量有限,不可能所有的 α -Fe晶胞中都有C原子,因此,淬火后除形成 α -Fe-C固溶体(马

表 2 0.45% C 钢微观组织特征相电子结构参数的统计值

热处理工艺	微观组织特征相	相界面	相界面电子密度差的统计值 $\Delta\rho'/\%$	相界面上的原子状态组数 σ
淬 火	淬火马氏体	$\alpha - \text{Fe}_{(110)}/\alpha - \text{Fe} - \text{C}_{(110)}$	0.98137	712143
淬火 + 低温回火 (220℃)	回火马氏体	$\alpha - \text{Fe} - \text{C}_{(110)}/\varepsilon - \text{Fe}_3\text{C}_{(100)}$	47.01107	159435
淬火 + 中温回火 (400℃)	屈氏体	$\alpha - \text{Fe} - \text{C}_{(112)}/\theta - \text{Fe}_3\text{C}_{(001)}$	194.64109	4719276
淬火 + 高温回火 (600℃)	索氏体	$\alpha - \text{Fe}_{(112)}/\theta - \text{Fe}_3\text{C}_{(001)}$	199.80445	29748

氏体)外,基体中还有 $\alpha - \text{Fe}$ 晶胞,因此淬火马氏体中存在 $\alpha - \text{Fe}/\alpha - \text{Fe} - \text{C}$ 相界面(见表2);回火马氏体 M' 由过饱和的 α 相(含C量为0.25%)和与之共格的 $\varepsilon - \text{Fe}_3\text{C}$ 构成,因此回火马氏体中有 $\alpha - \text{Fe} - \text{C}_{(110)}/\varepsilon - \text{Fe}_3\text{C}_{(100)}$ 相界面;屈氏体为具有一定饱和度的 α 相与 $\theta - \text{Fe}_3\text{C}$ 的混合物,因此存在 $\alpha - \text{Fe} - \text{C}/\theta - \text{Fe}_3\text{C}$ 相界面;同理,索氏体中存在 $\alpha - \text{Fe}/\theta - \text{Fe}_3\text{C}$ 相界面。刘志林教授用微观组织相界面的电子密度差 $\Delta\rho$ 及相界面的原子状态数 σ 表征界面的性能,认为相界面的电子密度差越大,相界面应力越高;相界面上的原子组态数 σ 越多,界面越稳定,同时用相界面电子密度差的统计值 $\Delta\rho'$ 和相界面上的原子状态数 σ 计算了非调质钢的力学性能,表1的力学性能计算中也应用了 $\Delta\rho'$ 及 σ 。将 $\Delta\rho'$ 及 σ 应用于疲劳断裂机制的分析中会发现, $\Delta\rho'$ 是与疲劳裂纹的阈值 ΔK_{th} 相关的物理量, σ 是与疲劳周数 N 相关的物理量。

已有研究表明,具有低阈值的回火马氏体竟有高的疲劳极限,而具有高阈值的析出强化铁素体组织却有低的疲劳极限。如果认为微观组织中相界面的电子密度差 $\Delta\rho'$ 越大(界面应力越高,或界面强度越大),对疲劳裂纹扩展的阻力就越大,因而疲劳裂纹的阈值 ΔK_{th} 越大;相界面的原子组态数 σ 越多,承受循环载荷的能力就越强,因而疲劳周数 N 越高;那么,表2中回火马氏体相界面 $\alpha - \text{Fe} - \text{C}(0.25\% \text{C})_{(110)}/\varepsilon - \text{Fe}_3\text{C}_{(100)}$ 的较小的电子密度差 $\Delta\rho'$ ($\Delta\rho' = 47.01107\%$,可以认为 ΔK_{th} 较小)和较多的原子状态组数 σ ($\sigma = 159435$,可以认为是 N 较大)和高温回火具有 Fe_3C 析出强化的 $\alpha - \text{Fe}/\theta - \text{Fe}_3\text{C}$ 界面上最大的 $\Delta\rho'$ ($\Delta\rho' = 199.80445\%$,可认为 ΔK_{th} 最大)和最小的 σ ($\sigma = 29748$,可认为 N 最小)便可作为上述研究结果的另一种新表述及新解释。

已有研究表明,传统概念中具有最佳性能组合的淬火、高温回火工艺不能获得高的承载能力和长的使用寿命;能获得高强度的低温回火工艺也不具有最佳的失效抗力;而中碳钢中温回火在许多情况下却表现出极佳的抗失效能。结合表2的数据可知,高温回火时,微观组织中的 $\alpha - \text{Fe}/\theta - \text{Fe}_3\text{C}$ 相界面,尽管 $\Delta\rho'$ 最大($\Delta\rho' = 199.80445\%$,可认为 ΔK_{th} 最大),但 σ 值很小($\sigma = 29748$,可认为是 N 很小),所以不具备长的使用寿命;低温回火时微观组织中的 $\alpha - \text{Fe} - \text{C}$

(0.25% C) / ε -Fe₃C 相界面上尽管 σ 值较大 ($\sigma = 159435$, 可以认为是 N 较大), 但 $\Delta\rho'$ 值较小 ($\Delta\rho' = 47.01107\%$, 可以认为 ΔK_{th} 较小), 因而不具备最佳的失效抗力; 中温回火时, α -Fe-C/ θ -Fe₃C 相界面上, $\Delta\rho'$ ($\Delta\rho' = 194.64109$) 和 σ ($\sigma = 4719276$) 都很大, 可认为 ΔK_{th} 和 N 都很大, 因而具有最佳的抗疲劳断裂性能。

上面的例子说明, 利用微观组织特征相及相界面的电子结构参数, 可以从理论上计算出不同微观组织的力学性能, 不同微观组织在循环载荷下的疲劳行为也与微观组织特征相的电子结构有关, 因此在微观组织力学性能理论计算的基础上, 利用微观组织特征相及相界面的电子结构参数便可计算循环载荷下疲劳断裂行为的力学表征量如裂纹萌生孕育期 N_0 、裂纹的门槛值 ΔK_{th} 及断裂韧性 K_{IC} 等, 从而充分认识疲劳失效的微观机制, 达到优化材料的组织结构以提高疲劳性能的目的。实现这一目标首先应从计算微观组织特征相的电子结构开始, 结合热处理相变, 计算不同微观组织的力学性能; 其次再以微观组织特征相力学性能理论计算为基础, 利用特征相及相界面的电子结构参数, 结合循环载荷的特点, 计算裂纹萌生、裂纹扩展直至失效的力学性能表征量。因此, 本书将首先介绍微观组织中的淬火马氏体, 回火马氏体、屈氏体、索氏体电子结构参数的统计值及力学性能的理论计算, 最后介绍微观组织特征相电子结构与材料疲劳断裂行为的关系。

1 微观组织特征相电子结构参数计算基础

1.1 微观组织特征相的电子结构参数

对于淬火、回火的碳钢来说,微观组织是指奥氏体、淬火马氏体、回火马氏体、屈氏体、索氏体。奥氏体是C在 γ -Fe中的固溶体,特征相为 γ -Fe-C固溶体,它是淬火马氏体的母相。淬火马氏体为C在 α -Fe中过饱和固溶体,其特征相为 α' -Fe-C。回火马氏体为 α -Fe-C(0.25%)+ ε -Fe₃C,其特征相为 α -Fe-C(0.25%) 和 ε -Fe₃C。屈氏体为 α -Fe-C 和 θ -Fe₃C 的混合物,其特征相为 α -Fe-C 和 θ -Fe₃C。屈氏体中特征相 α -Fe-C固溶体的C饱和度比回火马氏体的特征相 α -Fe-C(0.25%)还要低。索氏体也是 α -Fe-C与 θ -Fe₃C的混合物, θ -Fe₃C已球化, α -Fe-C固溶体的C饱和度更低,已经接近平衡成分,可用 α_p -Fe-C表示,且数量极少,因此索氏体可认为是 α -Fe和球化 θ -Fe₃C的混合物。微观组织的力学性能将取决于基体 α -Fe与特征相及其特征相与 α -Fe形成的相界面的力学性能,它们都与原子的键合力有关。按第一性原理,晶体中原子键合力的大小,可用原子所形成的键路上的共价电子对数表征。固体与分子经验电子理论(EET)已经给出了晶体中原子共价键路上共用电子对数 n_α 的计算方法,其中 α 为晶体的共价键序, $\alpha=A, B, C\cdots$ 。

已有研究表明,微观组织特征相的电子结构应是相的晶胞中原子所形成的共价键路 $D_{(\alpha)}^{u-v}$ 、共价键距 D_{α}^{u-v} 、等同键数 I_α 、共价键上的电子分布 n_α 及原子所处的状态 σ 。在此将把 D_{α}^{u-v} 、 I_α 、 n_α 、 σ 作为微观组织特征相的电子结构参数,即:

$D_{(\alpha)}^{u-v}$: 相晶胞中原子所形成的键路,上角标 u, v 代表不同的原子,下脚标 (α) 代表原子形成的键序,其中 $\alpha=A$ 为键距 D_{α}^{u-v} 最小的键,记为 D_{nA}^{u-v} 。 n_B 为键距 D_{α}^{u-v} 次短的键,记为 D_{nB}^{u-v} , $C, D, E\cdots$ 以此类推。

I_α : 相晶胞中每个共价键的等同键数。当原子 u 与原子 v 形成共价键时,原子 u 的周围可能不只是一个 v 原子。如果有 z 个 v 原子与 u 的距离相同,那么 u 原子将与 v 原子形成 z 条共价键,它们都有相同的键距。这样的共价键称为等同键,用 $\alpha=A, B, C\cdots$ 表示键序。晶胞中各类共价键的等同键数可用下式计算:

$$I_\alpha = I_m I_s I_k$$

式中, I_m 表示晶胞中参考原子 (比如 u) 的数目; I_s 表示对参考原子来说形成 α 键的等同数目; I_k 是一个参数, 当成键的两个原子为同类原子时, $I_k = 1$, 为异类原子时, $I_k = 2$ 。

n_α : 相晶胞中原子形成的共价键上的共用电子对数。

σ : 相晶胞中原子稳定存在的状态组数。

晶胞中 n_A 愈大, 原子间的键合力愈强; σ 值愈多, 晶胞愈稳定。

1.2 微观组织特征相共价键络、共价键距、等同键数的确定

下面以微观组织中的奥氏体为例, 说明共价键络 $D_{(n\alpha)}^{u-v}$ 、共价键距 $D_{n\alpha}^{u-v}$ 、等同键数 I_α 的确定方法。

1.2.1 $D_{(n\alpha)}^{u-v}$ 、 $D_{n\alpha}^{u-v}$ 的确定

奥氏体为 C 在 γ -Fe 中的固溶体, 图 1-1 给出了奥氏体 γ -Fe-C 晶胞及原子占位图。晶胞中角上的 Fe 原子标记为 Fe^C , 面心上的 Fe 原子标记为 Fe^f , C 原子占据晶胞的中心, 晶格常数用 a_c 来表示。

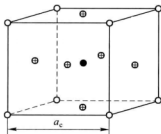


图 1-1 γ -Fe-C 晶胞及原子占位图

○— Fe^C ; ⊕— Fe^f ; ●—C

当以 Fe^f 原子为参考原子时, Fe^f 原子将与最邻近的 C 原子形成最短共价键络 $D_{(nA)}^{C-Fe^f}$, 与次邻近的 Fe^C (Fe^f) 原子形成次短共价键络 $D_{(nB)}^{Fe^C-Fe^f}$ ($D_{(nC)}^{Fe^f-Fe^f}$)。它们的实验共价键距 $\bar{D}_{n\alpha}^{u-v}$ 可由 a_c 求得, 即:

$\bar{D}_{nA}^{C-Fe^f} = \frac{1}{2}a_c$, $\bar{D}_{nB}^{Fe^C-Fe^f} = \bar{D}_{nC}^{Fe^f-Fe^f} = \frac{\sqrt{2}}{2}a_c$ 。为了与理论键距 $D_{n\alpha}^{u-v}$ 相区别, 称 $\bar{D}_{n\alpha}^{u-v}$ 为实验键距。

当以 Fe^C 为参考原子时, Fe^C 原子将与 C 原子形成共价键络 $D_{(nD)}^{C-Fe^C}$, 实验键距 $\bar{D}_{nD}^{C-Fe^C} = \frac{\sqrt{3}}{2}a_c$ 。 Fe^C 原子与邻近的 Fe^C 原子将形成共价键络 $D_{(nE)}^{Fe^C-Fe^C}$, 实验键距 $\bar{D}_{nE}^{Fe^C-Fe^C} = a_c$; 同样 Fe^f 原子也将和周围邻近晶胞中的 Fe^f 原子形成共价键络

$D_{(nF)}^{Fe^f-Fe^f}$, 实验键距 $\overline{D}_{nF}^{Fe^f-Fe^f} = a_c$ 。

1.2.2 I_α 的计算

对于 $D_{(nA)}^{C-Fe^f}$ 共价键来说, 晶胞中含有 3 个 Fe^f , 因此参考原子的数目为 3, 即 $I_m = 3$; Fe^f 原子周围只有两个 C 原子与 Fe^f 原子形成最短的共价键, 键 $\overline{D}_{nA}^{C-Fe^f} = \frac{1}{2}a_c$, 即 $I_s = 2$; C 与 Fe^f 为异类原子, $I_k = 2$; 代入 I_α 计算公式有 $I_A = I_m I_s I_k = 3 \times 2 \times 2 = 12$ 。

对于共价键络 $D_{(nC)}^{Fe^f-Fe^f}$ 来说, 参考原子 Fe^f 的数目为 3, 即 $I_m = 3$; Fe^f 原子周围有 8 个 Fe^f 原子具有相同的共价键距 $\frac{\sqrt{2}}{2}a_c$, 即 $I_s = 8$; Fe^f 与 Fe^f 为同类原子, $I_k = 1$, 代入 I_α 计算公式有 $I_C = 3 \times 8 \times 1 = 24$; 用上述计算方法可得到 $I_B = 3 \times 4 \times 2 = 24$, $I_D = 1 \times 8 \times 2 = 16$, $I_E = 1 \times 6 \times 1 = 6$, $I_F = 3 \times 4 \times 1 = 12$ 。

1.2.3 奥氏体晶胞的共价键络、实验键距及等同键数 I_α

将上述计算结果汇总于表 1-1, 便可清楚地了解微观组织中奥氏体 γ -Fe-C 晶胞的共价键络 $D_{(n\alpha)}^{u-v}$, 实验键距 $\overline{D}_{n\alpha}^{u-v}$ 及等同键数 I_α 。

表 1-1 γ -Fe-C 晶胞中的 $D_{(n\alpha)}^{u-v}$ 、 $\overline{D}_{n\alpha}^{u-v}$ 、 I_α

$D_{(n\alpha)}^{u-v}$	$\overline{D}_{n\alpha}^{u-v}$	I_α
$D_{(nA)}^{C-Fe^f}$	$\overline{D}_{nA}^{C-Fe^f} = \frac{1}{2}a_c$	$I_A = 12$
$D_{(nB)}^{Fe^f-C-Fe^f}$	$\overline{D}_{nB}^{Fe^f-C-Fe^f} = \frac{\sqrt{2}}{2}a_c$	$I_B = 24$
$D_{(nC)}^{Fe^f-Fe^f}$	$\overline{D}_{nC}^{Fe^f-Fe^f} = \frac{\sqrt{2}}{2}a_c$	$I_C = 24$
$D_{(nD)}^{C-Fe^fC}$	$\overline{D}_{nD}^{C-Fe^fC} = \frac{\sqrt{3}}{2}a_c$	$I_D = 16$
$D_{(nE)}^{Fe^fC-Fe^fC}$	$\overline{D}_{nE}^{Fe^fC-Fe^fC} = a_c$	$I_E = 6$
$D_{(nF)}^{Fe^f-Fe^f}$	$\overline{D}_{nF}^{Fe^f-Fe^f} = a_c$	$I_F = 12$

1.3 微观组织共价键上电子分布 n_α 的计算公式

按 EET, 晶胞中各条共价键上的共价电子数 n_α 应满足键距方程:

$$\overline{D}_{\alpha\alpha}^{u-v} = R(I)^u + R(I)^v - \beta \lg n_\alpha \quad (1-1)$$

式中, $R(I)^u$ 、 $R(I)^v$ 分别为 u 原子、 v 原子的单键半距, 其值可在 EET 的原子状态杂化表中查得; $\overline{D}_{\alpha\alpha}^{u-v}$ 、 n_α 意义同前; β 为一常数, 对结构钢的计算来说, β 一般取值为 0.07100。

一个晶胞内全部共价键上的共价电子数目 $\sum_\alpha n_\alpha I_\alpha$ 应与晶胞中包含的全部原子的共价电子总数 $\sum_j n_{cj}$ 相等, j 为晶胞内的原子数, n_{cj} 为每个原子提供的共价电子数, 其值可在原子状态杂化表中查得。于是有公式:

$$\sum_j n_{cj} = \sum_\alpha n_\alpha I_\alpha \quad (1-2)$$

式中, I_α 已在表 1-1 中给出。

求解方程组:

$$\begin{cases} \overline{D}_{\alpha\alpha}^{u-v} = R(I)^u + R(I)^v - \beta \lg n_\alpha \\ \sum_j n_{cj} = \sum_\alpha n_\alpha I_\alpha \end{cases} \quad (1-3)$$

便可得到各条共价键上的共价电子对数 n_α 。

1.4 利用 BLD 法求解共价键上的共价电子分布 n_α

BLD 法即键距差法, 是 EET 即固体与分子经验电子理论创始人余瑞璜提出的。利用实验键距 $\overline{D}_{\alpha\alpha}^{u-v}$ 之差求解晶体中共价键络上的共价电子对数 n_α 和利用理论共价键键距 $D_{\alpha\alpha}^{u-v}$ 和实验共价键键距 $\overline{D}_{\alpha\alpha}^{u-v}$ 之差 $\Delta D_{\alpha\alpha}^{u-v} = |D_{\alpha\alpha}^{u-v} - \overline{D}_{\alpha\alpha}^{u-v}| < 0.005\text{nm}$ 为判别式确定原子所处状态 σ 的方法。下面仍以奥氏体为例加以介绍。

1.4.1 利用 BLD 法推导 $r_{\alpha'}$

建立实验键距方程, 利用实验键距之差推导以最短键上的共价电子对数 n_A 为单位的各共价键电子对数 $n_{\alpha'}$ 与 n_A 之比 $r_{\alpha'}$ (式中 $\alpha' = B, C, D \dots$) 以便求解 $n_{\alpha'}$, 对于图 1-1 所示的 $\gamma\text{-Fe-C}$ 晶胞, 按式 (1-1) 及表 1-1 写出键距方程, 则有:

$$\left. \begin{aligned} \overline{D}_{nA}^{C-Fe^f} &= R(I)^C + R(I)^{Fe^f} - \beta \lg n_A \\ \overline{D}_{nB}^{Fe^C-Fe^f} &= R(I)^{Fe^C} + R(I)^{Fe^f} - \beta \lg n_B \\ \overline{D}_{nC}^{Fe^f-Fe^f} &= R(I)^{Fe^f} + R(I)^{Fe^f} - \beta \lg n_C \\ \overline{D}_{nD}^{C-Fe^C} &= R(I)^C + R(I)^{Fe^C} - \beta \lg n_D \\ \overline{D}_{nE}^{Fe^C-Fe^C} &= R(I)^{Fe^C} + R(I)^{Fe^C} - \beta \lg n_E \\ \overline{D}_{nF}^{Fe^f-Fe^f} &= R(I)^{Fe^f} + R(I)^{Fe^f} - \beta \lg n_F \end{aligned} \right\} \quad (1-4)$$

式中, $\beta = 0.07100$; $R(I)$ 可在 C 原子、Fe 原子的杂化表中查得; $\overline{D}_{nA}^{C-Fe^f} \sim \overline{D}_{nF}^{Fe^f-Fe^f}$ 的值在表 1-1 中已经计算。

将式 (1-4) 做 BLD 法处理, 即:

$$\overline{D}_{nA}^{C-Fe^f} - \overline{D}_{nB}^{Fe^C-Fe^f} = R(I)^C + R(I)^{Fe^f} - \beta \lg n_A - R(I)^{Fe^C} - R(I)^{Fe^f} + \beta \lg n_B$$

$$\lg r_B = \lg \frac{n_B}{n_A} = [\overline{D}_{nA}^{C-Fe^f} - \overline{D}_{nB}^{Fe^C-Fe^f}] / \beta + [R(I)^{Fe^C} - R(I)^C] / \beta$$

$$\overline{D}_{nA}^{C-Fe^f} - \overline{D}_{nC}^{Fe^f-Fe^f} = R(I)^C + R(I)^{Fe^f} - \beta \lg n_A - 2R(I)^{Fe^f} + \beta \lg n_C$$

$$\lg r_C = \lg \frac{n_C}{n_A} = [\overline{D}_{nA}^{C-Fe^f} - \overline{D}_{nC}^{Fe^f-Fe^f}] / \beta + [R(I)^{Fe^f} - R(I)^C] / \beta$$

$$\overline{D}_{nA}^{C-Fe^f} - \overline{D}_{nD}^{C-Fe^C} = R(I)^C + R(I)^{Fe^f} - \beta \lg n_A - R(I)^C - R(I)^{Fe^C} + \beta \lg n_D$$

$$\lg r_D = \lg \frac{n_D}{n_A} = [\overline{D}_{nA}^{C-Fe^f} - \overline{D}_{nD}^{C-Fe^C}] / \beta + [R(I)^{Fe^C} - R(I)^{Fe^f}] / \beta$$

$$\overline{D}_{nA}^{C-Fe^f} - \overline{D}_{nE}^{Fe^C-Fe^C} = R(I)^C + R(I)^{Fe^f} - \beta \lg n_A - 2R(I)^{Fe^C} + \beta \lg n_E$$

$$\lg r_E = \lg \frac{n_E}{n_A} = [\overline{D}_{nA}^{C-Fe^f} - \overline{D}_{nE}^{Fe^C-Fe^C}] / \beta + [2R(I)^{Fe^C} - R(I)^C - R(I)^{Fe^f}] / \beta$$

$$\overline{D}_{nA}^{C-Fe^f} - \overline{D}_{nF}^{Fe^f-Fe^f} = R(I)^C + R(I)^{Fe^f} - \beta \lg n_A - 2R(I)^{Fe^f} + \beta \lg n_F$$

$$\lg r_F = \lg \frac{n_F}{n_A} = [\overline{D}_{nA}^{C-Fe^f} - \overline{D}_{nF}^{Fe^f-Fe^f}] / \beta + [R(I)^{Fe^f} - R(I)^C] / \beta$$

令 $\lg r_{\alpha'} = \lg \frac{n_{\alpha'}}{n_A}$, 则有

$$r_{\alpha'} = \frac{n_{\alpha'}}{n_A} \text{ 或 } n_{\alpha'} = n_A r_{\alpha'} \quad (1-5)$$

式中, $\alpha' = B, C, D, E, F$ 。

上面的 BLD 处理中, $\bar{D}_{\alpha\alpha}$ 值见表 1-1, $R(I)$ 值可在 C、Fe 原子杂化表中查得, 因此 $r_{\alpha'}$ 为具体数值。只要求得 n_A 值, $n_{\alpha'}$ 即可求得具体数值。

1.4.2 建立 n_A 方程, 求解 $n_{\alpha'}$

一个晶胞中, 全部原子提供的共价电子总数 $\sum_j n_{cj}$ 应该与分配在各条共价键上的公用电子数 $\sum_{\alpha} n_{\alpha} I_{\alpha}$ 相等。参照图 1-1 可知, 晶胞中全部原子提供的共价电子总数为 $\sum_j n_{cj} = n_c^C + 3n_c^{Fe^f} + n_c^{Fe^C}$, n_c^C 、 $n_c^{Fe^f}$ 、 $n_c^{Fe^C}$ 分别为 C 原子、 Fe^f 原子、 Fe^C 原子的共价电子数, 可在原子状态杂化表中查得。晶胞中各条共价键上的共用电子总数为 $\sum_{\alpha} n_{\alpha} I_{\alpha} = n_A I_A + n_B I_B + n_C I_C + n_D I_D + n_E I_E + n_F I_F$, 代入式 (1-5) 有:

$$\sum_{\alpha} n_{\alpha} I_{\alpha} = n_A (I_A + r_B I_B + r_C I_C + r_D I_D + r_E I_E + r_F I_F)$$

式中, r_B 、 \dots 、 r_F 上面已经计算, 于是有:

$$\begin{aligned} \sum_j n_{cj} &= \sum_{\alpha} n_{\alpha} I_{\alpha} = n_A (I_A + r_B I_B + r_C I_C + r_D I_D + r_E I_E + r_F I_F) \\ n_A &= \frac{\sum_j n_{cj}}{I_A + r_B I_B + r_C I_C + r_D I_D + r_E I_E + r_F I_F} \end{aligned} \quad (1-6)$$

将 n_A 代入式 (1-5), 则有:

$$n_{\alpha'} = n_A r_{\alpha'} \quad (1-7)$$

式中, $\alpha' = B, C, D, E, F$ 。

1.4.3 奥氏体晶胞各条共价键上的共用电子对数计算

按式 (1-6) 和式 (1-7), 奥氏体晶胞中各共价键上的共用电子对数 n_{α} 为:

$$\begin{aligned} n_A &= \frac{\sum_j n_{cj}}{I_A + r_B I_B + r_C I_C + r_D I_D + r_E I_E + r_F I_F} \\ n_B &= n_A r_B \\ n_C &= n_A r_C \end{aligned}$$

$$n_D = n_A r_D$$

$$n_E = n_A r_E$$

$$n_F = n_A r_F$$

式中, $r_{\alpha'}$ ($\alpha' = B, C, D, E, F$) 值在式 (1-5) 计算中已经给出。

1.5 微观组织特征相原子状态组数 σ 的计算

1.5.1 EET 的原子状态参数

EET 把原子价层中的电子分为五种: 哑对电子、磁电子、共价电子、晶格电子及等效电子。哑对电子自旋方向相反占据同一轨道, 不发生公有化, 记为“ $\uparrow\downarrow$ ”或“ $||$ ”, 用 n_d 表示; 磁电子为价层中的一种半满轨道中的电子, 不发生公有化, 是原子磁矩的主要来源, 记为“ \uparrow ”, 用 n_m 表示; 共价电子是价层中单占据轨道的电子, 在原子间相互结合时将与邻近的其他原子中一个单占据轨道的自旋与其相反的价电子相互配对, 形成两个成键原子的公有电子对。固体中原子的价数就是原子的共价电子数。共价电子记为“ \cdot ”, 用 n_c 表示; 晶格电子是 EET 创始人余瑞璜院士引入的一个新概念, 指的是在固体中处于由 3 个、4 个甚至 6 个以上的原子围成的空间内的电子。这些电子既不是分布于它们所属的原子内, 也不处于成键两原子的连线上, 而是处于 3 个或更多原子围成的空间内。关于晶格电子的更多含义请读者参阅相关文献。晶格电子来自价电子中的“ s ”电子, 有时它也可由等效于 s 的 p 电子构成。晶格电子记为“ \oplus ”或“ \ominus ”, 前者表示满轨道的晶格电子, 后者表示单占据轨道的晶格电子, 晶格电子用 n_l 表示; 等效电子价电子是余瑞璜提出的又一个新的电子结构参数。对 B 族元素, 含过渡族金属以及 Ga、In、Tl, 在固体中这些原子有一部分外层 d 电子在空间扩展得如此之远, 以至于它们对共价键的影响等效于最外层的 s 或 p 电子的作用; 对于 Cu、Ag 和 Au, p 价电子的取向在晶格空间不同单胞中是如此混乱地分布, 以至于它们的平均效果与 s 电子等效。然而这些等效电子的相角分布及对结合能的贡献仍保持原来的特征。前者称为等效于 s 或 p 的 d 电子, 用 s' 或 p' 表示, 在价层 s 或 p 轨道处标以 \bullet 。后者称为等效 s 的 p 电子, 用 s'' 表示, 在价层轨道处标以 \ominus 。

EET 的原子单键半距 $R(I)$ 是指由相同两原子 (A-A 或 B-B) 形成的共价单键的键距值的一半。对于一种给定元素的原子来说, 当它与其他原子形成共价键时, 不论是哪种晶体中, 它的单键半径都是确定不变的定值, 是一个表征原子尺度的特征参数, 记为 $R(I)$ 。

1.5.2 EET 的原子杂化状态

EET 认为, 一个原子通常所处的状态是该原子的两个极端状态 (头态和尾态) 杂化而形成的某一状态。该原子的头态 (h 态) 为基态或靠近基态的激发态, 尾态 (t 态) 为各种价态中具有最高价的价态。h 态和 t 态杂化的杂阶数 k (或原子状态数 σ) 可确定为:

$$k = \frac{\tau' l' + m' + n'}{\tau l + m + n} \times \sqrt{\frac{l' + m' + n'}{l + m + n}} \times \frac{l \pm \sqrt{3m} \pm \sqrt{5n}}{l' \pm \sqrt{3m'} \pm \sqrt{5n'}} \quad (1-8)$$

式中, l 、 m 、 n 和 l' 、 m' 、 n' 分别表示 h 态和 t 态的 s 、 p 、 d 的共价和晶格电子数, 当 s 电子是晶格电子时取 $\tau=0$, 否则 $\tau=1$ 。一般来说, 对于 $s-p-d$ 杂化, 例如过渡族元素 Fe, k 有 18 种取值, 即 Fe 的原子状态 σ 有 18 种。对于 $s-p$ 杂化, 例如 C, k 有 6 种取值, 即 C 的原子状态 σ 有 6 种。原子的每种状态 (σ) 都具有各自的状态参数 $C_{h\sigma}$ (头态成分)、 $C_{t\sigma}$ (尾态成分)、 $n_{c\sigma}$ (共价电子)、 $n_{l\sigma}$ (晶格电子)、 m_{σ}^{3d} (磁电子)、 $R(I)_{\sigma}$ (单键半距), 各种参数可由下列公式计算:

$$C_{t\sigma} = \frac{1}{1+k^2}, \quad C_{h\sigma} = 1 - C_{t\sigma} \quad (1-9)$$

$$n_{T\sigma} = n_{Th} C_{h\sigma} + n_{Tt} C_{t\sigma} = (l+m+n) C_{h\sigma} + (l'+m'+n') C_{t\sigma} \quad (1-10)$$

$$n_{l\sigma} = n_{lh} C_{h\sigma} + n_{lt} C_{t\sigma} = (1-\tau) l C_{h\sigma} + (1-\tau') l' C_{t\sigma} \quad (1-11)$$

$$n_{c\sigma} = n_{ch} C_{h\sigma} + n_{ct} C_{t\sigma} = (\tau l + m + n) C_{h\sigma} + (\tau' l' + m' + n') C_{t\sigma} \quad (1-12)$$

$$R(I)_{\sigma} = R(I)_h C_{h\sigma} + R(I)_t C_{t\sigma} \quad (1-13)$$

下面以第 IVA 元素 C、Si、Ge、Sn、Pb 为例做具体说明。第 IVA 元素与基态相联系的电子组态为 $s^2 p^2$, 是一种二价态。考虑到元素在某些情况下显示出金属性, 在将基态组态演化为 h 态时将 s 电子演化为晶格电子。 p 电子作为成键电子以保证二价性, 于是构造的 h 态如下:



其中, \bigcirc 为空的电子轨道。

t 态选取在固体中原子经常呈现的四价态, 相联系的电子组态为 $s' p^3$, 为保证 4 价, 它们都演化成键的共价电子, 即:



将 l 、 m 、 n 、 τ 和 l' 、 m' 、 n' 、 τ' 代入式 (1-8), 则有 $2^2 + 2 = 6$ 种 k 的取值, 即共有 6 种杂价或杂化状态。

将 k 值代入式 (1-9), 可求得从第一阶到第六阶的杂化成分:

$C_{1\sigma}$ 值: 0, 0.0481, 0.1681, 0.8319, 0.9519, 1

$C_{6\sigma}$ 值: 1, 0.9519, 0.8319, 0.1681, 0.0481, 0

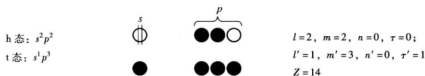
由式 (1-10) ~ 式 (1-12) 可求得各种杂化状态下的 n_T 、 n_c 、 n_l 及 $R(I)$ 数组:

σ	1	2	3	4	5	6
n_T	4	4	4	4	4	4
n_c	2	2.0962	2.3362	3.6638	3.9038	4
n_l	2	1.9038	1.6638	0.3362	0.0962	0

对于 $s-p$ 杂化, $R(I)_h = R(I)_t$, 即 h 态及 t 态的原子单键半距 $R(I)$ 不变。EET 给出的原子单键半距为 $R(I)^C = 0.07630\text{nm}$, $R(I)^{\text{Si}} = 0.11700\text{nm}$, $R(I)^{\text{Sn}} = 0.13990\text{nm}$, $R(I)^{\text{Pb}} = 0.14300\text{nm}$ 。

将上述的数据汇总, 表 1-2 即成 EET 的元素杂化表。

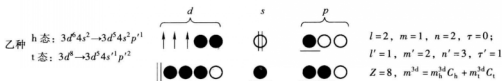
表 1-2 C、Si、Ge、Sn、Pb 的杂化表



σ		1	2	3	4	5	6
$C_{1\sigma}$		0	0.0481	0.1681	0.8319	0.9519	1
$C_{6\sigma}$		1	0.9519	0.8319	0.1681	0.0481	0
$n_{T\sigma}$		4	4	4	4	4	4
$n_{h\sigma}$		2	1.0938	1.6638	0.3362	0.0962	0
$n_{c\sigma}$		2	2.0962	2.3362	3.6638	3.9038	4
$R(I)$ /nm	C	0.07630	0.07630	0.07630	0.07630	0.07630	0.07630
	Si	0.11700	0.11700	0.11700	0.11700	0.11700	0.11700
	Ge	0.12230	0.12230	0.12230	0.12230	0.12230	0.12230
	Sn	0.13990	0.13990	0.13990	0.13990	0.13990	0.13990
	Pb	0.14300	0.14300	0.14300	0.14300	0.14300	0.14300

用同样的方法,可以构造 Fe 的乙种杂化表。EET 的 Fe 的乙种杂化表见表 1-3。

表 1-3 Fe 的乙种 (B 种) 杂化表



σ	1	2	3	4	5	6	7	8	9
C_{hy}	1	0.9992	0.9968	0.9956	0.9749	0.9058	0.8968	0.8895	0.8726
C_{hy}	0	0.0008	0.0032	0.0044	0.0251	0.0942	0.1032	0.1105	0.1274
n_{Te}	5	5.0008	5.0032	5.0044	5.0251	5.0942	5.1032	5.1105	5.1275
n_{hy}	2	1.9984	1.9937	1.9911	1.9498	1.8116	1.7936	1.7791	1.7451
n_{ce}	3	3.0024	3.0095	3.0133	3.0753	3.2826	3.3096	3.3314	3.3823
$R_a(I)$ /nm	0.11610	0.11609	0.11607	0.11606	0.11590	0.11535	0.11527	0.11522	0.11508
m^{3d}	3	2.9976	2.9904	2.9862	2.9247	2.7174	2.6904	2.6688	2.6175
σ	10	11	12	13	14	15	16	17	18
C_{hy}	0.8097	0.6660	0.5867	0.5130	0.4285	0.2097	0.0521	0.0282	0
C_{hy}	0.1903	0.3340	0.4133	0.4870	0.5715	0.7903	0.9479	0.9718	1
n_{Te}	5.1903	5.3340	5.4133	5.4870	5.5715	5.7903	5.9479	5.9718	6
n_{hy}	1.6194	1.3319	1.1734	1.0260	0.8571	0.4194	0.1043	0.0565	0
n_{ce}	3.5709	4.0021	4.2400	4.4610	4.7144	5.3710	5.8436	5.9153	6
$R_a(I)$ /nm	0.11458	0.11343	0.11279	0.11220	0.11153	0.10978	0.10852	0.10833	0.10810
m^{3d}	2.4291	1.9980	1.7598	1.5387	1.2858	0.6291	0.1563	0.0849	0

1.5.3 利用 BLD 法计算奥氏体晶胞中的原子状态数 σ_N

由 1.5.2 节可知, C 原子有 6 个杂化状态, Fe 原子有 18 个杂化状态, 每个杂化态下都有自己的状态参数 n_e 和 $R(I)$ 。对于 n_a 计算来说, C 原子的 6 个杂阶, Fe 原子的 18 个杂阶上的 n_e 及 $R(I)$ 都要代入上述相应的公式中, 所以计算

中将有 $6 \times 18 \times 18 = 1944$ 种原子状态代入公式中, 也即 n_α 将有 1944 个解, 或奥氏体晶胞中将有 1944 种可能的原子组态 ($\sigma = 1944$)。在 $\sigma = 1944$ 组可能的原子组态中, 究竟有多少组是 C、 Fe^f 、 Fe^c 原子真实存在的状态呢? EET 认为当理论键距 $D_{n\alpha}^{u-v}$ 与实验键距 $\bar{D}_{n\alpha}^{u-v}$ 之差 $|\Delta D_{n\alpha}^{u-v}| < 0.005\text{nm}$ 时:

$$\text{即} \quad \Delta D_{n\alpha}^{u-v} = \begin{vmatrix} \bar{D}_{nA}^{\text{C-Fe}^f} - D_{nA}^{\text{C-Fe}^f} \\ \bar{D}_{nB}^{\text{Fe}^c\text{-Fe}^f} - D_{nB}^{\text{Fe}^c\text{-Fe}^f} \\ \bar{D}_{nC}^{\text{Fe}^f\text{-Fe}^f} - D_{nC}^{\text{Fe}^f\text{-Fe}^f} \\ \bar{D}_{nD}^{\text{C-Fe}^c} - D_{nD}^{\text{C-Fe}^c} \\ \bar{D}_{nE}^{\text{Fe}^c\text{-Fe}^c} - D_{nE}^{\text{Fe}^c\text{-Fe}^c} \\ \bar{D}_{nF}^{\text{Fe}^f\text{-Fe}^f} - D_{nF}^{\text{Fe}^f\text{-Fe}^f} \end{vmatrix} < 0.005\text{nm} \quad (1-14)$$

所对应的原子状态便是 $\gamma\text{-Fe-C}$ 晶胞中 C、 Fe^f 、 Fe^c 原子所处的状态, 其组数用 σ_N 表示。

显然只有真正的原子组态数 σ_N 对应的 n_α 才是 $\gamma\text{-Fe-C}$ 晶胞共价键路上的电子分布值。

下面以 0.45% C 的碳钢奥氏体 $\gamma\text{-Fe-C}$ 晶胞 (见图 1-1) 为例, 计算晶胞中的共价电子分布 n_α 及原子所处的状态数 σ_N 。

由于钢的含 C 量有限, 不可能所有的 $\gamma\text{-Fe}$ 晶胞中都溶入 C 原子, 所以奥氏体中除 $\gamma\text{-Fe-C}$ 晶胞外, 还有 $\gamma\text{-Fe}$ 晶胞。实验测得的奥氏体晶格常数 a 应是 $\gamma\text{-Fe-C}$ 晶胞和 $\gamma\text{-Fe}$ 晶胞晶格常数的计权平均值。按这一思想, 余瑞瑛、张瑞林推导了奥氏体 $\gamma\text{-Fe-C}$ 晶胞的晶格常数 a_c 。

$$a_c = \frac{1}{4} \left(5 - \frac{100}{A_C} \right) a_0 + \frac{1}{4} \left(\frac{100}{A_C} - 1 \right) a \quad (1-15)$$

式中, a_0 为 $\gamma\text{-Fe}$ 的晶格常数, $a_0 = 0.35602\text{nm}$; A_C 为 C 的摩尔分数; $a = 0.3575\text{nm} + 0.0451 \times (\text{C} - 0.44)$ 为不同含 C 量的奥氏体晶格常数, 将 0.45% C 代入便可得到 $\gamma\text{-Fe-C}$ 晶胞的晶格常数 a_c 。将 a_c 及 C、Fe 杂化表中的 n_c 及 $R(I)$ 代入上面相应的计算公式, 则可得到满足式 (1-14) 的原子状态数 $\sigma_N = 421$ 组, 对应的 n_α 也有 421 个。其中 C 原子处在第 6 阶, Fe^f 原子处在第 15 阶, Fe^c 原子处在第 13 阶的原子组态时, n_α 的计算结果见表 1-4。

表 1-4 γ -Fe-C 晶胞的 n_{α} 值 (0.45% C)

Fe ^C 13 $R(I) = 0.11220$ $n_c = 4.4610$					
Fe ^f 15 $R(I) = 0.10978$ $n_c = 5.3706$					
C 6 $R(I) = 0.07630$ $n_c = 4$					
键 名	I_{α}	$\bar{D}_{n\alpha}$	$D_{n\alpha}$	n_{α}	$ \Delta D_{n\alpha} $
$D_{nA}^{C-Fe^f}$	12	0.18705	0.18577	1.01011	0.00128
$D_{nB}^{Fe^C-Fe^f}$	24	0.26452	0.26325	0.26228	0.00128
$D_{nC}^{Fe^f-Fe^f}$	24	0.26452	0.26325	0.24249	0.00128
$D_{nD}^{C-Fe^C}$	16	0.32398	0.32270	0.01288	0.00128
$D_{nE}^{Fe^C-Fe^C}$	6	0.37409	0.37282	0.00812	0.00128
$D_{nF}^{Fe^f-Fe^f}$	12	0.37409	0.37282	0.00694	0.00128

1.6 微观组织特征相的类型

Fe-C 合金的相有: (1) C 在 γ -Fe 中的固溶体, 即奥氏体, 可用 γ -Fe-C 表示。(2) C 在 α -Fe 中的固溶体, 即铁素体, 可用 α -Fe-C 表示。(3) C 与 Fe 的化合物, 即渗碳体, 用 Fe_3C 表示。(4) 非平衡组织中有 C 在 α -Fe 中的过饱和固溶体, 即马氏体, 可用 α' -Fe-C 表示。(5) 回火时析出的碳化物 ε - Fe_3C 和 θ - Fe_3C 。由于钢的含 C 量有限, 不可能所有的 Fe 原子都和 C 原子组成上述相。因此微观组织中除了上述相外, 还应该有 Fe 的晶胞存在, 即是 γ -Fe 与 γ -Fe-C 组成了奥氏体组织, α -Fe 与 α' -Fe-C (其中 α' 有不同的饱和度)、 ε - Fe_3C 和 θ - Fe_3C 分别组成了马氏体、回火马氏体、屈氏体、索氏体组织。所以 Fe-C 合金微观组织的电子结构可以认为是 γ -Fe、 α -Fe 的电子结构与上述相电子结构的混合, 即微观组织电子结构的计算只需要计算下面的晶胞或结构单元的电子结构即可: γ -Fe、 γ -Fe-C、 α -Fe、 α -Fe-C、 Fe_3C 、 α' -Fe-C、 ε - Fe_3C 和 θ - Fe_3C 。其中, Fe_3C 与 θ - Fe_3C 的晶体结构相同, α -Fe-C 及 α' -Fe-C 的晶体结构相同, α' 只表示饱和度或淬火应力。为了叙述方便, 将把上述结构单元称为微观组织的特征相。上述晶胞或结构单元的电子结构参数 n_{α} 、 σ 的计算与 γ -Fe-C 晶胞的计算方法相同, 具体计算将在书中按出现的章节分别加以介绍, 本章中不再赘述。

1.7 微观组织特征相电子结构参数 n_{α} 的统计值 n'_{α} 的计算

在电子结构的层次上讨论问题时, 必须知道结构中的原子所处的最可几状

态。EET 的原子可几状态的确定是根据原子特征性能如磁矩、导电性等实验数据确定的。当缺乏实验资料时，EET 的定态将是困难的。自 1978 年 EET 理论发表以来，不同的科学工作者用不同的方法确定 EET 中原子的最可几状态，至今尚未出现统一的定态方法。这也是 EET 应用方面面临的一种困难。然而依据“宏观物理量应是微观状态统计值”的思想，EET 提供的原子状态多重解却为“微观状态的统计值与宏观物理量关系”的理论计算提供了可能。刘志林等人在 EET 原子状态多重解的基础上，计算了非调质钢及钛合金相及相界面电子结构参数的统计值。依据“宏观物理量应是微观状态统计值的思想”，利用相最强共价键上的共用电子对数 n_A 的统计值 n'_A 、相界面电子密度差 $\Delta\rho$ 的统计值 $\Delta\rho'$ ，讨论了非调质钢和钛合金中的相变，并从理论上计算了力学性能 σ_b 、 δ 和 A_K 。本书的微观组织特征相的力学性能计算也将采用这种方法。为此需要计算微观组织特征相及相界面电子结构参数的统计值。

设微观组织特征相原子可能存在的状态组数为 σ_N ，每个状态下特征相共价键络 $D_{(n_A)}^{u-v}$ 上的共用电子对数为 n_α ，则依等概率原理， n_α 的统计值 n'_α 可表示为：

$$n'_\alpha = \sum_{i=1}^{\sigma_N} n_{\alpha i} c_i \quad (1-16)$$

式中， $n_{\alpha i}$ 为任意一个原子组态上的 n_α 值； c_i 为该组态出现的几率， $c_i = \frac{1}{\sigma_N}$ 。

由于 n_A 为最强共价键 $D_{(n_A)}^{u-v}$ 上的共用电子对数，它代表特征相分解或重构的难易，讨论问题可用 n_A 表征相的性能，因此，在此只计算 n'_A 。下面仍以 0.45% C 的奥氏体为例，计算 γ -Fe-C 晶胞中 n_A 的统计值 n'_A 。依据式 (1-16) 有：

$$n'_A = \sum_{i=1}^{\sigma_N} n_{Ai} c_i, \quad c_i = \frac{1}{\sigma_N} \quad (1-17)$$

1.6 节中已经计算 $\sigma_N = 421$ 组， n_A 有 421 个值，将它们代入式 (1-17)，可得 $n'_A = 0.96631$ 。

1.8 小结

综上所述，微观组织特征相电子结构参数 n'_A 及 σ_N 计算步骤如下：

- (1) 准备特征相的晶体结构资料，如晶胞、晶格常数、原子占位等。
- (2) 准备特征相晶胞中所含原子的双态杂化表。
- (3) 确定特征相晶胞中的共价键络 $D_{(n_A)}^{u-v}$ ，实验键距 $\bar{D}_{n_A}^{u-v}$ ，等同键数 I_α 。

- (4) 建立特征相晶胞的键距方程 $\bar{D}_{n\alpha}^{u-v} = R(I)^u + R(I)^v - \beta \lg n_\alpha$ 。
- (5) 将键距方程进行 BLD 处理推导 $r_{\alpha'}$ 及 $n_{\alpha'}$ 。
- (6) 建立 n_A 方程并求解 n_A 及 $n_{\alpha'}$ 。
- (7) 计算特征相晶胞的理论共价键距 $D_{n\alpha}^{u-v}$ 。
- (8) 利用 $\Delta D_{n\alpha}^{u-v} = |D_{n\alpha}^{u-v} - \bar{D}_{n\alpha}^{u-v}| < 0.005 \text{nm}$ 确定 n_A 及 σ_N 。
- (9) 计算统计值 n'_A 。

2 微观组织相界面电子结构参数计算基础

2.1 微观组织相界面

2.1.1 奥氏体化微观组织中的相界面 $\gamma\text{-Fe}_{(111)}/\text{A-Fe-C}_{(111)}$

如 1.5.3 节所述, 奥氏体晶胞的晶格常数 a 为不含 C 的 $\gamma\text{-Fe}$ 晶胞的晶格常数 a_0 与含 C 晶胞 $\gamma\text{-Fe-C}$ 的晶格常数 a_c 的计权平均值, 即奥氏体 A-Fe-C 晶胞为不含 C 与含 C 晶胞的计权平均值, 如图 2-1 所示。

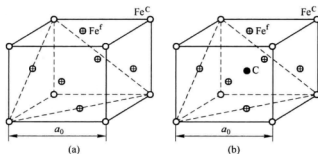


图 2-1 奥氏体的计权平均晶胞 A-Fe-C
(a) $\gamma\text{-Fe}$ 晶胞; (b) $\gamma\text{-Fe-C}$ 晶胞

计权公式为:

$$a_c = \frac{1}{4} \left(5 - \frac{100}{A_c} \right) a_0 + \frac{1}{4} \left(\frac{100}{A_c} - 1 \right) a \quad (2-1)$$

由于钢中含 C 量有限, 不可能全部 $\gamma\text{-Fe}$ 晶胞都形成奥氏体的平均晶胞 A-Fe-C , 所以钢中除 A-Fe-C 晶胞外, 还有一部分 $\gamma\text{-Fe}$ 晶胞, 也即基体晶胞。于是奥氏体化形成的微观组织中将形成 $\gamma\text{-Fe}_{(111)}/\text{A-Fe-C}_{(111)}$ 相界面。这种相界面就是 $\gamma\text{-Fe}_{(111)}/\text{Fe-C}_{(111)}$ 奥氏体相界面。图 2-1 中已用虚线表示了 $\gamma\text{-Fe}_{(111)}$ 及 $\gamma\text{-Fe-C}_{(111)}$ 晶面。由于奥氏体 A-Fe-C 晶胞为 $\gamma\text{-Fe}$ 及 $\gamma\text{-Fe-C}$ 的计权平均晶胞, 所以刘志林、孙振国、李志林称 $\text{A-Fe-C}_{(111)}$ 晶面为 $\gamma\text{-Fe}_{(111)}$ 和 $\gamma\text{-Fe-C}_{(111)}$ 的“等效平均晶面”。即 $\text{A-Fe-C}_{(111)}$ 晶面也是 $\gamma\text{-Fe}_{(111)}$ 和 $\gamma\text{-Fe-C}_{(111)}$ 晶面的计权平均, $\text{A-Fe-C}_{(111)} =$

$\frac{[(100 - A_C)/4 - A_C]\gamma - \text{Fe}_{(111)} + A_C\gamma - \text{Fe} - \text{C}_{(111)}}{(100 - A_C)/4}$, 其中, A_C 为 C 的摩尔分数。

2.1.2 淬火微观组织中的相界面

淬火时奥氏体转变为马氏体的相变为非扩散型相变, 奥氏体中的 $\gamma - \text{Fe} - \text{C}$ 晶胞按 $(111)\gamma // (110)\alpha'$ 、 $[110]\gamma // [111]\alpha'$ 的位向关系转变为马氏体的 $\alpha' - \text{Fe} - \text{C}$ 晶胞, $\gamma - \text{Fe}$ 晶胞也将转变为 $\alpha - \text{Fe}$ 晶胞。依 2.1.1 节的处理方法, 可以设想奥氏体的平均晶胞 $\text{A} - \text{Fe} - \text{C}$ 将转变为马氏体的平均晶胞 $\alpha' - \text{Fe} - \text{C}$, 即马氏体晶胞 $\alpha' - \text{Fe} - \text{C}$ 是不含 C 的 $\alpha - \text{Fe}$ 晶胞与含 C 的 $\alpha - \text{Fe} - \text{C}$ 晶胞的计权平均晶胞, 如图 2-2 所示, 图 2-2 (b) 所示的实线围成的六面体为马氏体含 C 晶胞 $\alpha - \text{Fe} - \text{C}$, 虚线部分为马氏体 (110) 晶面。

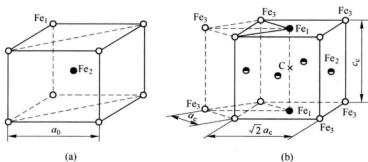


图 2-2 马氏体的计权平均晶胞 $\alpha' - \text{Fe} - \text{C}$
(a) $\alpha - \text{Fe}$ 晶胞; (b) $\alpha - \text{Fe} - \text{C}$ 晶胞

马氏体的晶格常数 a 、 c 应是不含 C 的 $\alpha - \text{Fe}$ 晶胞的晶格常数 a_0 和含 C 的 $\alpha - \text{Fe} - \text{C}$ 晶胞晶格常数 a_c 、 c_c 计权平均值的思想, 马氏体含 C 晶胞 $\alpha - \text{Fe} - \text{C}$ 的晶格常数 a_c 、 c_c 可表示为:

$$\left. \begin{aligned} a_c &= \frac{1}{4} \left(5 - \frac{100}{A_C} \right) a_0 + \frac{1}{4} \left(\frac{100}{A_C} - 1 \right) a \\ c_c &= \frac{1}{4} \left(5 - \frac{100}{A_C} \right) a_0 + \frac{1}{4} \left(\frac{100}{A_C} - 1 \right) c \end{aligned} \right\} \quad (2-2)$$

式 (2-2) 中的 a 、 c 为不同含 C 量的马氏体的晶格常数, $a_0 = 0.28664 \text{ nm}$ 为 $\alpha - \text{Fe}$ 的晶格常数。 A_C 为 C 的摩尔分数, 不同含 C 量的马氏体的晶格常数 a 、 c 可表示为:

$$\left. \begin{aligned} a &= a_0 - \beta C \\ \frac{c}{a} &= 1 + \gamma C \end{aligned} \right\} \quad (2-3)$$

进行计算, 其中 β 、 γ 为一常数, $\beta=0.0032$, $\gamma=0.066$, C 为含 C 量。

与奥氏体的微观组织一样, 淬火后的微观组织中, 特征相马氏体晶胞也和基体的 α -Fe 晶胞组成相界面 α -Fe_{(110)'/Fe-C₍₁₁₀₎, α' -Fe-C₍₁₁₀₎ 晶面也是 α -Fe₍₁₁₀₎ 晶面和 α -Fe-C₍₁₁₀₎ 晶面的等效平均晶面。 α -Fe₍₁₁₀₎ 晶面和 α' -Fe-C₍₁₁₀₎ 晶面如图 2-2 中的虚线所示, 计权结果为:}

$$\alpha' - \text{Fe} - \text{C}_{(110)} = \frac{[(100 - A_C)/2 - A_C] \alpha - \text{Fe}_{(110)} + A_C \alpha - \text{Fe} - \text{C}_{(110)}}{(100 - A_C)/2}$$

2.1.3 低温回火微观组织中的相界面

低温回火微观组织中存在两种相界面: 一种是基体 α -Fe 与回火马氏体 M' 形成的相界面, 一种是回火马氏体 M' 内 α -Fe-C 0.25% 与 ε -Fe₃C 形成的共格相界面。前者的界面仍是 2.1.2 节中的 α -Fe_{(110)'/Fe-C₍₁₁₀₎, 只不过 α' -Fe-C 平均晶胞的计权晶胞 α -Fe-C 的含 C 量不是淬火时的 0.45%, 而是低温回火时 0.25% C。后者是 α -Fe-C 0.25% (110)/ ε -Fe₃C(0001) 相界面, 这是 ε -Fe₃C 从 α' -Fe-C 固溶体中析出时的共格界面。}

2.1.4 中温回火微观组织中的相界面

中温回火微观组织为屈氏体, 屈氏体是具有更低饱和度 (比 0.25% C 还小) 的 α -Fe-C 固溶体与 θ -Fe₃C 的混合物。因此组织中有 α -Fe-C_{(112)'/ θ -Fe₃C₍₀₀₁₎ 相界面, 除此之外, 还应有基体 α -Fe 与屈氏体的相界面, 由于 α -Fe-C 与 α -Fe 结构更相近, 界面能较小, 因此 α -Fe 应与屈氏体中的 α -Fe-C 形成相界面, 即 α -Fe_{(110)'/ α -Fe-C₍₁₁₀₎。}}

2.1.5 高温回火微观组织中的相界面

高温回火微观组织为索氏体, 索氏体中 θ -Fe₃C 已经球化, α -Fe-C 固溶体已接近平衡成分 ($c=0.0218$), 因此索氏体中也存在两种相界面: 一种是基体 α -Fe 与球化了的 θ -Fe₃C 形成的相界面 α -Fe_{(112)'/ θ -Fe₃C₍₀₀₁₎; 一种是接近平衡成分的 α -Fe-C_p (下角 p 表示平衡成分) 与 θ -Fe₃C 形成的相界面 α -Fe-C_{p(112)'/} θ -Fe₃C₍₀₀₁₎。由于平衡成分下 α -Fe-C_p 量很少, 所以 α -Fe/ α -Fe-C_p 的相界面可以忽略不计。}

2.2 微观组织相界面的电子结构参数

刘志林等人用异相界面的电子密度差 $\Delta\rho$, 界面上的原子状态组数 σ 表征界面的性能, 认为相界面上的电子密度差愈大, 界面应力愈大, 因而强度愈高; 相界面上的原子状态组数 σ 愈多, 外界条件改变时相界面愈不容易遭受破坏, 因而界面愈稳定, 同时计算了相界面电子密度差 $\Delta\rho$ 的统计值 $\Delta\rho'$, 并用 $\Delta\rho'$ 及 n'_A 从理论上计算了合金的力学性能。本书也用上述电子结构参数表征微观组织相界面的性质。

2.2.1 微观组织相平面的电子密度 ρ

微观组织相平面即是特征相晶胞中的某一晶面, 相平面的电子密度可表示为:

$$\rho_{(hkl)} = \frac{\sum n_{\alpha}^{(hkl)} I_{\alpha}^{(hkl)}}{S_{(hkl)}} \quad (2-4)$$

式中, $\rho_{(hkl)}$ 代表晶胞中 (hkl) 晶面的电子密度; $n_{\alpha}^{(hkl)}$ 代表 (hkl) 晶面第 α 条共价键上的共用电子数, $\alpha = A, B, C, \dots$; $I_{\alpha}^{(hkl)}$ 代表 (hkl) 晶面上第 α 条共价键的等效键数。 n_{α} 的值在第一章中已经做过计算; $S_{(hkl)}$ 为 (hkl) 晶面的面积, 其值可由围成 (hkl) 晶面的共价键的键距 $D_{n\alpha}^{u-v}$ 求得; $I_{\alpha}^{(hkl)}$ 的计算与第 1 章中的 I_{α} 相同, 只不过表达式中的 I_M 为 (hkl) 晶面的参考原子数 $I_M^{(hkl)}$, 即 $I_{\alpha}^{(hkl)} = I_M^{(hkl)} I_S I_K$ 。

2.2.2 相界面的电子密度差 $\Delta\rho$

微观组织中, 若二相 A 和 B 组成相界面 (如淬火马氏体中的 α -Fe 与马氏体) 有位向关系 $A_{(hkl)} // B_{(uvw)}$ (如 α -Fe_{(110)} // α' -Fe-_{C(110)}}), 依式 (2-4), A 相中的 $A_{(hkl)}$ 晶面的电子密度 $\rho_{(hkl)}^A$ 可表达为:}

$$\rho_{(hkl)}^A = \frac{\sum n_{\alpha}^{(hkl)} I_{\alpha}^{(hkl)}}{S_{(hkl)}}$$

B 相中的 $B_{(uvw)}$ 晶面上的电子密度可表达为:

$$\rho_{(uvw)}^B = \frac{\sum n_{\alpha}^{(uvw)} I_{\alpha}^{(uvw)}}{S_{(uvw)}}$$

A、B 二相界面的电子密度差 $\Delta\rho$ 可表达为:

$$\Delta\rho_{(hkl)/(uvw)} = \rho_{(hkl)}^A - \rho_{(uvw)}^B \quad (2-5)$$

或

$$\Delta\rho_{(hkl)/(uvw)} = \frac{|\rho_{(hkl)}^A - \rho_{(uvw)}^B|}{\frac{1}{2}(\rho_{(hkl)}^A + \rho_{(uvw)}^B)} \times 100\% \quad (2-6)$$

2.2.3 相界面上的原子组态数 $\sigma_{(hkl)/(uvw)}$

第 1 章中已经给出了微观组织特征相原子状态组数 σ_N 的计算方法。特征相的晶胞中任何一个晶面 (hkl) 或 (uvw) 上, 原子状态组数 $\sigma_{(hkl)}$ 或 $\sigma_{(uvw)}$ 都与该晶胞的原子状态组数 σ_N 相同。若 A、B 两相组成相界面 $A_{(hkl)}/B_{(uvw)}$, A 相的原子状态组数为 σ_N^A , B 相原子状态数为 σ_N^B , 则 $A_{(hkl)}/B_{(uvw)}$ 相界面上原子状态组数 $\sigma_{(hkl)/(uvw)}$ 为:

$$\sigma_{(hkl)/(uvw)} = \sigma_N^A \times \sigma_N^B \quad (2-7)$$

2.3 含 C 晶胞相平面电子密度 $\rho_{(hkl)}$ 的计算

下面以微观组织中的淬火马氏体的含 C 晶胞为例, 说明含 C 晶胞相界面电子密度的计算方法。

依据刘志林、李志林、孙振国的研究结果, 马氏体含 C 晶胞 (110) 晶面的电子密度应为:

$$\rho_{(110)}^{\alpha-\text{Fe}-\text{C}} = \frac{\sum n_{\alpha}^{(110)} I_{\alpha}^{(110)}}{S_{(110)}} \quad (2-8)$$

式中, $\sum n_{\alpha}^{(110)} I_{\alpha}^{(110)}$ 为 (110) 晶面上的共价电子总数; $S_{(110)}$ 为 (110) 晶面的面积。

2.3.1 $\sum n_{\alpha}^{(110)} I_{\alpha}^{(110)}$ 的计算

图 2-3 所示为马氏体含 C 晶胞 $\alpha\text{-Fe-C}$ 及 (110) 晶面。图中 2-3 (b) 示意了 (110) 晶面上的原子分布。从图中很容易得到 (110) 晶面的共价键络 $D_{\text{na}}^{\alpha-\text{v}}$ 有 5 种, 它们的实验共价键距 $\bar{D}_{\text{na}}^{\alpha-\text{v}}$, 等同键数 $I_{\alpha}^{(hkl)}$ 见表 2-1。

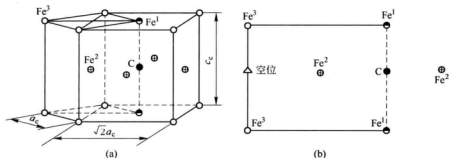


图 2-3 马氏体 (110) 晶面的共价键络
(a) $\alpha\text{-Fe-C}$ 晶胞; (b) (110) 晶面原子分布

n_A 、 \cdots 、 n_E 的值需从含碳的 α -Fe-C 晶胞的电子结构计算求得。按第 1 章计算 n_α 的方法, 写出 α -Fe-C 晶胞的共价键络 $D_{(\alpha\alpha)}^{u-v}$ 、实验共价键距 $\bar{D}_{\alpha\alpha}^{u-v}$ 、等同键数 $I_\alpha^{(hkl)}$ 及键距方程见表 2-2。

表 2-1 α -Fe-C 晶胞中的 $D_{(\alpha\alpha)}^{u-v}$ 、 $\bar{D}_{\alpha\alpha}^{u-v}$ 、 $I_\alpha^{(hkl)}$

$D_{(\alpha\alpha)}^{u-v}$	$\bar{D}_{\alpha\alpha}^{u-v}$	$I_\alpha^{(hkl)}$
$D_{(\alpha A)}^{Fe^1-C}$	$\bar{D}_{\alpha A}^{Fe^1-C} = \frac{1}{2}c_c$	$I_A^{(110)} = 0.5 \times 1 \times 2 = 1$ (以 Fe^1 为参考原子)
$D_{(\alpha B)}^{Fe^2-C}$	$\bar{D}_{\alpha B}^{Fe^2-C} = \frac{\sqrt{2}}{2}a_c$	$I_B^{(110)} = 0.5 \times 2 \times 2 = 2$ (以 C 为参考原子)
$D_{(\alpha C)}^{Fe^1-Fe^2}$	$\bar{D}_{\alpha C}^{Fe^1-Fe^2} = \left[\left(\frac{\sqrt{2}}{2}a_c \right)^2 + \left(\frac{1}{2}c_c \right)^2 \right]^{\frac{1}{2}}$	$I_C^{(110)} = 0.5 \times 2 \times 2 = 2$ (以 Fe^1 为参考原子)
$D_{(\alpha D)}^{Fe^3-Fe^2}$	$\bar{D}_{\alpha D}^{Fe^3-Fe^2} = D_{\alpha C}^{Fe^1-Fe^2}$	$I_D^{(110)} = 0.5 \times 1 \times 2 = 1$ (以 Fe^3 为参考原子)
$D_{(\alpha E)}^{Fe^3-Fe^3}$	$\bar{D}_{\alpha E}^{Fe^3-Fe^3} = c_c$	$I_E^{(110)} = 0.5 \times 2 \times 1 = 1$

表 2-2 α -Fe-C 晶胞中的 $D_{(\alpha\alpha)}^{u-v}$ 、 $\bar{D}_{\alpha\alpha}^{u-v}$ 、 $I_\alpha^{(hkl)}$ 及键距方程

$D_{(\alpha\alpha)}^{u-v}$	$\bar{D}_{\alpha\alpha}^{u-v}$	$I_\alpha^{(hkl)}$	键距方程
$D_{(\alpha A)}^{C-Fe^1}$	$\bar{D}_{\alpha A}^{C-Fe^1} = \frac{1}{2}c_c$	$I_A = 4$	$\bar{D}_{\alpha A}^{C-Fe^1} = R_C(I) + R_{Fe^1}(I) - \beta \lg n_A$
$D_{(\alpha B)}^{C-Fe^2}$	$\bar{D}_{\alpha B}^{C-Fe^2} = \frac{\sqrt{2}}{2}a_c$	$I_B = 8$	$\bar{D}_{\alpha B}^{C-Fe^2} = R_C(I) + R_{Fe^2}(I) - \beta \lg n_B$
$D_{(\alpha C)}^{Fe^1-Fe^2}$	$\bar{D}_{\alpha C}^{Fe^1-Fe^2} = \left[\left(\frac{\sqrt{2}}{2}a_c \right)^2 + \left(\frac{1}{2}c_c \right)^2 \right]^{\frac{1}{2}}$	$I_C = 16$	$\bar{D}_{\alpha C}^{Fe^1-Fe^2} = R_{Fe^1}(I) + R_{Fe^2}(I) - \beta \lg n_C$
$D_{(\alpha D)}^{Fe^2-Fe^3}$	$\bar{D}_{\alpha D}^{Fe^2-Fe^3} = D_{\alpha C}^{Fe^1-Fe^2}$	$I_D = 16$	$\bar{D}_{\alpha D}^{Fe^2-Fe^3} = R_{Fe^2}(I) + R_{Fe^3}(I) - \beta \lg n_D$
$D_{(\alpha E)}^{Fe^1-Fe^3}$	$\bar{D}_{\alpha E}^{Fe^1-Fe^3} = a_c$	$I_E = 8$	$\bar{D}_{\alpha E}^{Fe^1-Fe^3} = R_{Fe^1}(I) + R_{Fe^3}(I) - \beta \lg n_E$
$D_{(\alpha F)}^{Fe^2-Fe^2}$	$\bar{D}_{\alpha F}^{Fe^2-Fe^2} = a_c$	$I_F = 8$	$\bar{D}_{\alpha F}^{Fe^2-Fe^2} = R_{Fe^2}(I) + R_{Fe^2}(I) - \beta \lg n_F$
$D_{(\alpha G)}^{C-Fe^3}$	$\bar{D}_{\alpha G}^{C-Fe^3} = \left[a_c^2 + \left(\frac{1}{2}c_c \right)^2 \right]^{\frac{1}{2}}$	$I_G = 16$	$\bar{D}_{\alpha G}^{C-Fe^3} = R_C(I) + R_{Fe^3}(I) - \beta \lg n_G$
$D_{(\alpha H)}^{Fe^3-Fe^3}$	$\bar{D}_{\alpha H}^{Fe^3-Fe^3} = c_c$	$I_H = 2$	$\bar{D}_{\alpha H}^{Fe^3-Fe^3} = R_{Fe^3}(I) + R_{Fe^3}(I) - \beta \lg n_H$
$D_{(\alpha I)}^{Fe^2-Fe^2}$	$\bar{D}_{\alpha I}^{Fe^2-Fe^2} = c_c$	$I_I = 4$	$\bar{D}_{\alpha I}^{Fe^2-Fe^2} = R_{Fe^2}(I) + R_{Fe^2}(I) - \beta \lg n_I$

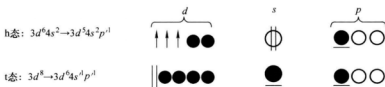
按第 1 章的方法做 BLD 处理。

$$\left. \begin{aligned} \overline{D}_{nA}^{C-Fe_1} - \overline{D}_{nB}^{C-Fe_2} &= R_C(I) + R_{Fe_1}(I) - \beta \lg n_A - R_C(I) - R_{Fe_2}(I) + \beta \lg n_B \\ \lg r_B &= \lg \frac{n_B}{n_A} = [\overline{D}_{nA}^{C-Fe_1} - \overline{D}_{nB}^{C-Fe_2}] / \beta + [R_{Fe_2}(I) - R_{Fe_1}(I)] / \beta \\ &\vdots \\ \overline{D}_{nA}^{C-Fe_1} - \overline{D}_{nI}^{Fe_2-Fe_2} &= R_C(I) + R_{Fe_1}(I) - \beta \lg n_A - 2R_{Fe_2}(I) + \beta \lg n_I \\ \lg r_I &= \lg \frac{n_I}{n_A} = (\overline{D}_{nA}^{C-Fe_1} - \overline{D}_{nI}^{Fe_2-Fe_2}) / \beta + [2R_{Fe_2}(I) - R_C(I) - R_{Fe_1}(I)] / \beta \end{aligned} \right\} \quad (2-9)$$

因而有 $\lg r_{\alpha'} = \lg \frac{n_{\alpha'}}{n_A}$, $n_A = \frac{n_{\alpha'}}{r_{\alpha'}}$, $\alpha' = B, C, \dots, I$, 于是可有 $n_{\alpha'} = n_A r_{\alpha'}$ 。只要求得 n_A 值, n_B, \dots, n_I 的值便可计算。

计算 $\lg r_{\alpha'} = \lg \frac{n_{\alpha'}}{n_A}$ 时, 需要 C 和 Fe 原子的状态杂化表。C 原子的杂化表第 1 章的表 1-2 已经给出。与奥氏体中 Fe 处于乙种杂化态不同, 马氏体中 Fe 原子处于甲种杂化态, 见表 2-3。将表 1-2 中的 $R_C(I)$, 表 2-2 中的 $R_{Fe}(I)$ 及 $\beta = 0.07100$ 代入式 (2-9) 中, 便可得到 $r_{\alpha'}$ 的具体数值。当 n_A 的值求得后, $n_{\alpha'}$ 即 n_B, n_C, \dots, n_I 便可计算。

表 2-3 Fe 的甲种杂化表



$$l=2, m=1, n=2, \tau=0; l'=1, m'=1, n'=4, \tau'=1$$

$$\text{Fe: } R(I)_h = 0.11610 \text{ nm}, \quad R(I)_t = 0.09477 \text{ nm}$$

σ	1	2	3	4	5	6	7	8	9
C_{hs}	1	0.9869	0.9491	0.9422	0.9300	0.8939	0.8147	0.8015	0.7419
C_{ts}	0	0.0131	0.0509	0.0578	0.0700	0.1061	0.1853	0.1985	0.2581
N_{hs}	5	5.0131	5.0509	5.0578	5.0700	5.1061	5.1853	5.1985	5.2581
n_{hs}	2	1.9738	1.8982	1.8845	1.8599	1.7878	1.6294	1.6030	1.4838
n_{ts}	3	3.0393	3.1526	3.1733	3.2101	3.3183	3.5560	3.5955	3.7743
$R_{\sigma}(I)$ /nm	0.11610	0.11582	0.11501	0.11487	0.11461	0.11384	0.11215	0.11187	0.11059

续表 2-3

σ	10	11	12	13	14	15	16	17	18
C_{br}	0.6759	0.5975	0.5211	0.4365	0.3398	0.1002	0.0544	0.0291	0
C_{or}	0.3241	0.4625	0.4789	0.5635	0.6602	0.8998	0.9456	0.9709	1
n_{σ}	5.3241	5.4025	5.4789	5.5635	5.6602	5.8998	5.9456	5.9709	6
n_{br}	1.3518	1.1951	1.0422	0.8731	0.6796	0.2005	0.1088	0.0583	0
n_{or}	3.9723	4.2074	4.4366	4.6904	4.9807	5.6993	5.8368	5.9126	6
$R_{\sigma}(I)$ /nm	0.10919	0.10752	0.10589	0.10408	0.10202	0.09691	0.09593	0.09539	0.09477

按 EET 理论, 晶胞中所含原子的共价电子总数 Σn_c 应该与晶胞中各共价键上的共价电子数 $\Sigma n_{\alpha} I_{\alpha}$ 相等, 即:

$$\Sigma n_c = \Sigma n_{\alpha} I_{\alpha}$$

式中, $\Sigma n_c = n_c^C + n_c^{Fe_1} + 2n_c^{Fe_2} + n_c^{Fe_3}$; $\Sigma n_{\alpha} I_{\alpha} = n_A I_A + n_B I_B + \cdots + n_I I_I = n_A (I_A + r_B I_B + \cdots + r_I I_I)$; n_c^C 、 n_c^{Fe} 可在表 1-2、表 2-3 中查得; r_B , r_C , \cdots , r_I 上面已经计算。至此最强共价键上的共用电子对数 n_A 及其他共价键上的共用电子对数 $n_{\alpha'}$ 便可由式 (2-10) 同时求出:

$$\begin{cases} n_A = \frac{\Sigma n_c}{\Sigma I_{\alpha} r_{\alpha}} \\ n_{\alpha'} = n_A r_{\alpha'} \end{cases} \quad (2-10)$$

含 C 晶胞 (110) 晶面上的 5 条共价键 (见表 2-1), 正是表 2-2 中的 $D_{(nA)}^{C-Fe_1}$ 、 $D_{(nB)}^{C-Fe_2}$ 、 $D_{(nC)}^{Fe_1-Fe_2}$ 、 $D_{(nD)}^{Fe_2-Fe_3}$ 、 $D_{(nH)}^{Fe_3-Fe_3}$, 键上的共价电子对数 n_A 、 n_B 、 n_C 、 n_D 、 n_H 已由式 (2-10) 求得。于是有:

$\Sigma n_{\alpha}^{(110)} I_{\alpha}^{p(110)} = n_A I_A^p + n_B I_B^p + n_C I_C^p + n_D I_D^p + n_H I_H^p$, 此处上角标 p 表示晶面上的等同键数 I_{α}^p 。

2.3.2 $S_{(110)}$ 的计算

依图 2-3, (110) 晶面的面积可表达为:

$S_{(110)} = \sqrt{2} a_c c_c$, 对于确定含 C 量的马氏体, a_c 、 c_c 均可由式 (2-2)、式 (2-3) 给出。

2.3.3 $\rho_{(110)}^{\alpha-Fe-C}$ 的计算

将 2.3.1 节和 2.3.2 节计算的 $\Sigma n_{\alpha}^{(110)} I_{\alpha}^{p(110)}$ 和 $S_{(110)}$ 代入式 (2-8), 则有:

$$\rho_{(110)}^{\alpha-\text{Fe}-\text{C}} = \frac{n_A I_A^P + n_B I_B^P + n_C I_C^P + n_D I_D^P + n_H I_H^P}{\sqrt{2} a_c c_c} \quad (2-11)$$

2.3.4 晶面电子密度 $\rho_{(hkl)}$ 的多值性

由于C原子有6个杂阶, Fe_1 、 Fe_2 、 Fe_3 原子各有18个杂阶。计算时每个杂阶上的 $R(I)$ 、 n_c 都需代入上面的方程, 计算得到的 n_A 、 $n_{\alpha'}$ ($\alpha' = B, C, D, H$)都是多值的。因此 $\rho_{(hkl)}$ 也是多值的, 将理论键距 $D_{n\alpha}^{u-v}$ 与实验键距 $\bar{D}_{n\alpha}^{u-v}$ 之差 $\Delta D_{n\alpha}$ 小于 0.005nm 作为判据, 认为 $\Delta D_{n\alpha} = |\bar{D}_{n\alpha}^{u-v} - D_{n\alpha}^{u-v}| < 0.005\text{nm}$ 的原子状态是实际上原子存在的状态。将计算得到的 n_A 、 $n_{\alpha'}$ 代入键距方程 $D_{n\alpha}^{u-v} = R(I)^u + R(I)^v - \beta \lg n_{\alpha}$ 可得到 $\alpha-\text{Fe}-\text{C}$ 晶胞全部共价键的理论键距 $D_{n\alpha}^{u-v}$, 即:

$$D_{nA}^{C-\text{Fe}_1} = R_C(I) + R_{\text{Fe}_1}(I) - \beta \lg n_A$$

$$D_{nB}^{C-\text{Fe}_2} = R_C(I) + R_{\text{Fe}_2}(I) - \beta \lg n_B$$

$$\vdots$$

$$D_{nl}^{\text{Fe}_2-\text{Fe}_2} = 2R_{\text{Fe}_2}(I) - \beta \lg n_l$$

计算理论键距 $D_{n\alpha}^{u-v}$ 与实验键距 $\bar{D}_{n\alpha}^{u-v}$ 之差:

$$\Delta D_{n\alpha} = \begin{vmatrix} \bar{D}_{nA}^{C-\text{Fe}_1} - D_{nA}^{C-\text{Fe}_1} \\ \bar{D}_{nB}^{C-\text{Fe}_2} - D_{nB}^{C-\text{Fe}_2} \\ \vdots \\ \bar{D}_{nl}^{\text{Fe}_2-\text{Fe}_2} - D_{nl}^{\text{Fe}_2-\text{Fe}_2} \end{vmatrix} < 0.005\text{nm}$$

满足 $\Delta D_{n\alpha} < 0.005\text{nm}$ 的原子组态便是C、 Fe_1 、 Fe_2 、 Fe_3 原子在 $\alpha-\text{Fe}-\text{C}$ 结构单元中可能的状态, 其组数用 σ_N 表示。计算发现, 对于0.45% C, $\alpha-\text{Fe}-\text{C}$ 结构单元的 σ_N 为10629组, 其中一组可能的原子组态见表2-4。

表2-4 $\alpha'-\text{Fe}-\text{C}$ 晶胞的电子结构 (0.45% C)

点阵参数		$a_0 = 0.28664\text{nm}$, $a_c = 0.26957\text{nm}$, $c_c = 0.36996\text{nm}$			
原子状态参数	Fe_1	Fe_2	Fe_3	C	
	$\sigma: 11$ 杂阶 $R(I): 0.10752$ $n_c: 4.2074$	$\sigma: 10$ 杂阶 $R(I): 0.10919$ $n_c: 3.9723$	$\sigma: 9$ 杂阶 $R(I): 0.11059$ $n_c: 3.7743$	$\sigma: 6$ 杂阶 $R(I): 0.07630$ $n_c: 4$	
键名	I_{α}	$D_{n\alpha}^{u-v}/\text{nm}$	$\bar{D}_{n\alpha}^{u-v}/\text{nm}$	n_{α}	$\Delta D_{n\alpha}/\text{nm}$
$D_{(nA)}^{C-\text{Fe}_1}$	4	0.18625	0.18498	0.92421	0.00127

续表 2-4

键 名	l_α	$D_{\alpha\alpha}^{\alpha-\gamma}/\text{nm}$	$\bar{D}_{\alpha\alpha}^{\alpha-\gamma}/\text{nm}$	n_α	$\Delta D_{\alpha\alpha}/\text{nm}$
$D_{(\text{nB})}^{\text{C}-\text{Fe}_2}$	8	0.19189	0.19062	0.81260	0.00127
$D_{(\text{nC})}^{\text{Fe}_1-\text{Fe}_2}$	16	0.26689	0.26562	0.19646	0.00127
$D_{(\text{nD})}^{\text{Fe}_2-\text{Fe}_3}$	16	0.26689	0.26562	0.21702	0.00127
$D_{(\text{nE})}^{\text{Fe}_1-\text{Fe}_3}$	8	0.27085	0.26957	0.18241	0.00127
$D_{(\text{nF})}^{\text{Fe}_2-\text{Fe}_2}$	8	0.27085	0.26957	0.18082	0.00127
$D_{(\text{nG})}^{\text{C}-\text{Fe}_3}$	16	0.32821	0.32694	0.01022	0.00127
$D_{(\text{nH})}^{\text{Fe}_3-\text{Fe}_3}$	2	0.37123	0.36996	0.00770	0.00127
$D_{(\text{nI})}^{\text{Fe}_2-\text{Fe}_2}$	4	0.37123	0.36996	0.00703	0.00127

$$\beta = 0.07100, \quad \Sigma n_c = 19.92630, \quad \Sigma I_{\alpha} r_{\alpha} = 21.56042, \quad \sigma_N = 10629$$

上述计算表明, 含 0.45% C 的 α -Fe-C 相中 C、Fe 原子有 10629 组原子组态, 因而 α -Fe-C 晶胞 (110) 面上的共价电子密度 $\rho_{(110)}$ 也有 10629 个值, 将表 2-4 中的 a_c 、 c_c 、 n_α ($\alpha=A、B、C、D、H$) 及表 2-1 中的 $I_\alpha^{(\text{hkl})}$ ($\alpha=A、B、C、D、E$) 代入式 (2-11), 则可得到 C 原子处于第 6 阶, Fe_1 原子处在第 11 阶, Fe_2 原子处在第 10 阶, Fe_3 原子处在第 9 阶时的 (110) 晶面的共价电子密度:

$$\begin{aligned} \rho_{\alpha-\text{Fe}-\text{C}}^{(110)} &= \frac{0.92421 \times 1 + 0.81260 \times 2 + 0.19646 \times 2 + 0.21702 \times 1 \times 0.00770 \times 1}{\sqrt{2} \times 0.26957 \times 0.36996} \\ &= \frac{3.16705}{0.14104} = 22.45498 \end{aligned}$$

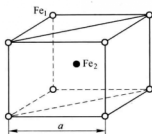
任何一种组态下的电子密度都可按此方法计算。

2.4 α -Fe 晶胞相平面电子密度的计算

α -Fe 晶胞是 Fe-C 合金的基体晶胞, 淬火及回火时析出的特征相都与 α -Fe 组成相界面。下面以 α -Fe 的 (110) 面为例计算其电子密度。其他相平面, 例如 (100) 晶面、(112) 晶面等可仿此法进行计算。

2.4.1 α -Fe 晶胞的电子结构

图 2-4 所示为 α -Fe 晶胞及 (110) 晶面, 晶胞顶角的 Fe 原子记为 Fe_1 , 体心处的 Fe 原子记为 Fe_2 , 晶格常数为 a 。为本书叙述方便, 将 α -Fe 晶胞相电子结构计算资料列于表 2-5。

图 2-4 α -Fe 晶胞及 (110) 晶面表 2-5 α -Fe 晶胞的 $D_{(na)}^{u-v}$ 、 \bar{D}_{na}^{u-v} 、 I_a 、键距方程及 Σn_c

$D_{(na)}^{u-v}$	\bar{D}_{na}^{u-v}	I_a	键距方程	Σn_c
$D_{(nA)}^{Fe_1-Fe_2}$	$\bar{D}_{nA}^{Fe_1-Fe_2} = \frac{\sqrt{3}}{2}a$	$I_A = 16$	$\bar{D}_{nA}^{Fe_1-Fe_2} = R_{Fe_1}(I) + R_{Fe_2}(I) - \beta \lg n_A$	$n_c^{Fe_1} + n_c^{Fe_2}$
$D_{(nB)}^{Fe_2-Fe_2}$	$\bar{D}_{nB}^{Fe_2-Fe_2} = a$	$I_B = 6$	$\bar{D}_{nB}^{Fe_2-Fe_2} = R_{Fe_2}(I) + R_{Fe_2}(I) - \beta \lg n_B$	
$D_{(nC)}^{Fe_1-Fe_1}$	$\bar{D}_{nC}^{Fe_1-Fe_1} = a$	$I_C = 6$	$\bar{D}_{nC}^{Fe_1-Fe_1} = R_{Fe_1}(I) + R_{Fe_1}(I) - \beta \lg n_C$	

按第 1 章的计算方法, 可计算出 α -Fe 晶胞中 Fe 原子有 67 种原子状态, 其中 Fe_1 、 Fe_2 原子都处在甲种杂化第 8 阶时, 三种共价键上的共价电子数 n_A 、 n_B 、 n_C 见表 2-6。即 $n_A = 0.38354$, $n_B = 0.08786$, $n_C = 0.08786$ 。

表 2-6 α -Fe 中 Fe_1 、 Fe_2 原子都处在第 8 阶时的电子结构

点阵参数	$a = 0.28664 \text{ nm}$				
原子状态参数	Fe_1 Fe_2	σ : 8 杂阶	n_c : 3.5955	$R(I)$: 0.11187	
键名	I_a	\bar{D}_{na}	D_{na}	n_a	ΔD_{na}
$D_{(nA)}^{Fe_1-Fe_2}$	16	0.24824	0.24871	0.38354	0.00047
$D_{(nB)}^{Fe_2-Fe_2}$	6	0.28664	0.28711	0.08786	0.00047
$D_{(nC)}^{Fe_1-Fe_1}$	6	0.28664	0.28711	0.08786	0.00047

$\beta = 0.06000$, $\sigma_N = 67$

2.4.2 α -Fe 晶胞 (110) 面的电子密度

参照表 2-5 可知, α -Fe 晶胞 (110) 面上的共价键, 共价键距, 等同键数为:

$$\begin{array}{lll} D_{(nA)}^{Fe_1-Fe_2} & \overline{D}_{nA}^{Fe_1-Fe_2} = \frac{\sqrt{3}}{2}a & l_A^p = 1 \times 4 \times 2 = 8 \\ D_{(nB)}^{Fe_2-Fe_2} & \overline{D}_{nB}^{Fe_2-Fe_2} = a & l_B^p = 1 \times 2 \times 1 = 2 \\ D_{(nC)}^{Fe_1-Fe_1} & \overline{D}_{nC}^{Fe_1-Fe_1} = a & l_C^p = 1 \times 2 \times 1 = 2 \end{array}$$

结合 2.5.1 节可得 (110) 面的共价电子总数为:

$$\begin{aligned} \sum n_{c(110)}^{\alpha-Fe} &= n_A l_A^p + n_B l_B^p + n_C l_C^p \\ &= 0.38354 \times 8 + 0.08786 \times (2 + 2) = 3.41976 \end{aligned}$$

(110) 面的面积为:

$$S_{(110)}^{\alpha-Fe} = \sqrt{2}a^2 = \sqrt{2} \times 0.28664^2 = 1.41421 \times 0.08216 = 0.11619$$

故 (110) 面的电子密度 $\rho_{(110)}^{\alpha-Fe}$ 为:

$$\rho_{(110)}^{\alpha-Fe} = \frac{\sum n_{c(110)}^{\alpha-Fe}}{S_{(110)}^{\alpha-Fe}} = \frac{3.41976}{0.11619} = 29.43248$$

即当 α -Fe 中的 Fe_1 、 Fe_2 原子分别处在第 8 阶时, (110) 面的电子密度 $\rho_{(110)}^{\alpha-Fe} = 29.43248$ 。

当 Fe_1 、 Fe_2 原子处在其他杂阶时, 电子密度的计算方法与上面相同。

2.5 马氏体晶胞 (110) 面的电子密度

如 2.1 节所述, 马氏体的晶胞是不含 C 的 α -Fe 与含 C 的 α -Fe-C 晶胞的计权平均, 用 α' -Fe-C 表示, 所以马氏体晶胞 α' -Fe-C 的 (110) 面也应是 α -Fe₍₁₁₀₎ 晶面和 α -Fe-C₍₁₁₀₎ 晶面的计权平均晶面, 于是马氏体晶胞 (110) 晶面的电子密度 $\rho_{(110)}^{\alpha'-Fe-C}$ 也应是 $\rho_{(110)}^{\alpha-Fe}$ 和 $\rho_{(110)}^{\alpha-Fe-C}$ 晶面电子密度的计权平均值, 即:

$$\rho_{(110)}^{\alpha'-Fe-C} = \frac{\{[100 - x(C)]/2 - x(C)\} \rho_{(110)}^{\alpha-Fe} + x(C) \rho_{(110)}^{\alpha-Fe-C}}{[100 - x(C)]/2} \times 100\%$$

(2-12)

式中, $x(\text{C})$ 为 C 的摩尔分数。

$\alpha - \text{Fe}_{(110)}$ 面的电子密度 $\rho_{(110)}^{\alpha - \text{Fe}}$ 在 2.1 节中已经计算, $\alpha - \text{Fe} - \text{C}$ 晶胞 (110) 面的电子密度 $\rho_{(110)}^{\alpha - \text{Fe} - \text{C}}$ 在 2.3 节中已经计算, 取 $x(\text{C})$ 为 0.45% C 代入式 (2-12), 则是 0.45% C 的钢淬火马氏体 (110) 晶面的电子密度 $\rho_{(110)}^{\alpha' - \text{Fe} - \text{C}}$ 。将 0.45% C 化为原子分数, 代入 $\rho_{(110)}^{\alpha - \text{Fe}}$ 和 $\rho_{(110)}^{\alpha - \text{Fe} - \text{C}}$ 的值, 则有:

$$\rho_{(110)}^{\alpha' - \text{Fe} - \text{C}} = \frac{\left(\frac{100 - 2.06591}{2} - 2.06591 \right) \times 29.43248 + 2.06591 \times 22.45498}{(100 - 2.06591)/2}$$

$$= 29.13810$$

即当淬火钢中的 $\alpha - \text{Fe}$ 晶胞中的 Fe_1 、 Fe_2 原子都处在第 8 阶, 含 C 晶胞 $\alpha - \text{Fe} - \text{C}$ 中的 Fe_1 、 Fe_2 、 Fe_3 原子分别处在第 11、10、9 阶, C 原子处在第 6 阶时, 马氏体 (110) 面上的电子密度 $\rho_{(110)}^{\alpha' - \text{Fe} - \text{C}} = 29.13810$ 。

2.6 微观组织相界面电子密度差 $\Delta\rho$ 和 σ 的计算

2.1 节中已经给出了微观组织中的相界面。下面仍以淬火组织中 $\alpha' - \text{Fe}$ 与淬火马氏体的相界面 $\alpha' - \text{Fe}_{(110)}/\alpha' - \text{Fe} - \text{C}_{(110)}$ 为例说明相界面电子密度差 $\Delta\rho$ 的计算方法。

依式 (2-5) 和式 (2-6), $\alpha' - \text{Fe}_{(110)}/\alpha' - \text{Fe} - \text{C}_{(110)}$ 界面的电子密度差 $\Delta\rho_{(\alpha' - \text{Fe}/\alpha' - \text{Fe} - \text{C})}$ 可表达为:

$$\Delta\rho_{(110)}^{\alpha' - \text{Fe}/\alpha' - \text{Fe} - \text{C}} = \rho_{(110)}^{\alpha' - \text{Fe}} - \rho_{(110)}^{\alpha' - \text{Fe} - \text{C}}$$

$$\Delta\rho_{(110)}^{\alpha' - \text{Fe}/\alpha' - \text{Fe} - \text{C}} = \frac{|\rho_{(110)}^{\alpha' - \text{Fe}} - \rho_{(110)}^{\alpha' - \text{Fe} - \text{C}}|}{\frac{1}{2}(\rho_{(110)}^{\alpha' - \text{Fe}} + \rho_{(110)}^{\alpha' - \text{Fe} - \text{C}})} \times 100\%$$

$\rho_{(110)}^{\alpha' - \text{Fe}}$ 在 2.1 节中已经计算。若仍以 0.45% C 钢为例, 代入 2.5 节中的 $\rho_{(110)}^{\alpha' - \text{Fe} - \text{C}}$, 则有:

$$\Delta\rho^{\alpha' - \text{Fe}/\alpha' - \text{Fe} - \text{C}} = 29.43248 - 29.13810 = 0.29438$$

$$\Delta\rho^{\alpha' - \text{Fe}/\alpha' - \text{Fe} - \text{C}} = \frac{0.29438}{\frac{1}{2}(29.43248 + 29.13810)} \times 100\% = 1.00521\%$$

即当 $\alpha' - \text{Fe}$ 中的 Fe_1 、 Fe_2 原子都处在第 8 阶, 马氏体中的 Fe_1 、 Fe_2 、 Fe_3 原子分别处在第 11、10、9 阶, C 原子处在第 6 阶时, 0.45% C 的钢淬火组织中的 $\alpha - \text{Fe}$ 与马氏体相界面上的电子密度差 $\Delta\rho_{(\alpha' - \text{Fe}/\alpha' - \text{Fe} - \text{C})}$ 为 0.29438 (绝对误差) 或 1.00521% (相对误差)。

依式 (2-7), $\alpha' - \text{Fe}_{(110)}/\alpha' - \text{Fe} - \text{C}_{(110)}$ 相界面上, 原子状态组数为:

$$\sigma_{(110)}^{\alpha' - \text{Fe}/\alpha' - \text{Fe} - \text{C}} = \sigma_{\text{N}}^{\alpha' - \text{Fe}} \times \sigma_{\text{N}}^{\alpha' - \text{Fe} - \text{C}}$$

$\sigma_{\text{N}}^{\alpha' - \text{Fe}}$ 的值见表 2-6, σ_{N} 的值为 0.45% 的 $\alpha' - \text{Fe} - \text{C}$ 晶胞的值 (见表 2-4), 代入有:

$$\sigma_{(110)}^{\alpha' - \text{Fe}/\alpha' - \text{Fe} - \text{C}} = 67 \times 10629 = 712143$$

即 0.45% C 钢淬火组织中, 当 $\alpha - \text{Fe}$ 中的 Fe_1 、 Fe_2 原子都处在第 8 阶, 马氏体中的 Fe_1 、 Fe_2 、 Fe_3 原子分别处在第 11、10、9 阶, C 原子处在第 6 阶时, $\alpha' - \text{Fe}_{(110)}/\alpha' - \text{Fe} - \text{C}_{(110)}$ 相界面上的原子状态组数为 712143 组。

2.7 微观组织相界面电子密度差统计值 $\Delta\rho'$ 的计算

上面给出的相界面电子密度差 $\Delta\rho$ 的计算方法适用于各种异相或同相界面, 若合金相界面上可能存在的原子状态组数为 σ , 每种组态下相界面的电子密度差为 $\Delta\rho$, 依据等概率原理, $\Delta\rho$ 的统计值 $\Delta\rho'$ 可表达为:

$$\Delta\rho' = \sum_{i=1}^{\sigma} \Delta\rho_i c_i \quad (2-13)$$

式中, $\Delta\rho_i$ 为任意一种原子组态下的 $\Delta\rho$ 值; c_i 为该种组态出现的几率, $c_i = \frac{1}{\sigma}$ 。

仍以 0.45% C 钢的淬火马氏体组织的 $\alpha' - \text{Fe}_{(110)}/\alpha' - \text{Fe} - \text{C}_{(110)}$ 为例, 将计算的 σ 值 ($\sigma_{(110)}^{\alpha' - \text{Fe}/\alpha' - \text{Fe} - \text{C}} = 712143$) 及对应的 $\Delta\rho_{(110)}^{\alpha' - \text{Fe}/\alpha' - \text{Fe} - \text{C}}$ 值代入式 (2-13), 则可得到 $\alpha' - \text{Fe}_{(110)}/\alpha' - \text{Fe} - \text{C}_{(110)}$ 界面上电子密度差的统计值为:

$$\Delta\rho_{(110)}^{\alpha' - \text{Fe}/\alpha' - \text{Fe} - \text{C}} = 0.98137\% \quad (\text{相对})$$

$$\Delta\rho_{(110)}^{\alpha' - \text{Fe}/\alpha' - \text{Fe} - \text{C}} = 0.29102\% \quad (\text{绝对})$$

$$\sigma_{(110)}^{\alpha' - \text{Fe}/\alpha' - \text{Fe} - \text{C}} = 712143$$

2.8 小结

若 A、B 二相组成界面 $(hkl)_A / (uvw)_B$, 则相界面的电子结构参数计算步骤如下:

(1) 计算 A 相的电子结构, 求得 n_{α}^A 及 σ_{N}^A 。

计算 B 相的电子结构, 求得 n_{α}^B 及 σ_{N}^B 。

(2) 确定 A 相中 $(hkl)_A$ 晶面的共价键络 $D_{(\alpha)}^{u-v}$ 、等同键数 I_{α}^A , 并利用 n_{α}^A 计算 $(hkl)_A$ 晶面的共价电子总数 $\sum n_{\alpha}^A I_{\alpha}^A$;

确定 B 相 $(uvw)_B$ 晶面的共价键络, 等同键数 I_{α}^B , 并利用 n_{α}^B 计算 $(uvw)_B$ 晶

面的共价电子总数 $\sum n_{\alpha}^B P_{\alpha}^B$ 。

(3) 分别计算 $(hkl)_A$ 晶面的面积 $S_{(hkl)}^A$ 和 $(uvw)_B$ 晶面的面积 $S_{(uvw)}^B$ 。

(4) 分别计算 $(hkl)_A$ 晶面的电子密度 $\rho_{(hkl)}^A$ 和 $(uvw)_B$ 晶面的电子密度 $\rho_{(uvw)}^B$ 。

(5) 计算 $(hkl)_A / (uvw)_B$ 的电子密度差 $\Delta\rho$ 和界面上的原子状态组数 σ 。

(6) 计算 $(hkl)_A / (uvw)_B$ 界面电子密度差 $\Delta\rho$ 的统计值 $\Delta\rho'$ 。

3 淬火微观组织特征相的电子结构及力学性能理论计算

3.1 计算力学性能的电子结构参数

从材料的化学成分出发,结合制备工艺,从理论上计算出材料的性能,这是材料成分理论设计必须经历的过程。刘志林等人曾利用合金相最强共价键上的共价电子对数 n_A 、相界面电子密度差 $\Delta\rho$ 的可几值和相界面上可能存在的原子状态组数 σ ,结合连铸连轧工艺,从理论上计算了非调质钢的终轧力学性能。由于合金相及相界面上可能存在的原子状态组数 σ_N 、 σ 非常多 (σ_N 为 $10^2 \sim 10^4$, σ 最多可达 10^7),用自恰法确定 n_A 及 $\Delta\rho$ 的可几值困难极大,因此刘志林、林成等人依据“宏观物理量应是微观状态统计值的思想”又计算了合金相及相界面上 n_A 及 $\Delta\rho$ 的统计值 n'_A 及 $\Delta\rho'$,用于非调质钢终轧力学性能计算及钛合金相变的研究,与实际符合很好。

本章将依据现有的电子结构参数统计值的计算方法,计算含碳量为 0.45% 的碳素钢淬火条件下合金相及相界面电子结构参数的统计值。用电子结构参数的统计值讨论淬火马氏体相变的强化机制,并结合热处理工艺,从理论上计算淬火钢的力学性能。

应用的电子结构参数统计值为:

(1) n'_A : 合金相最强共价键上共价电子对数 n_A 的统计值,是原子间键合力的表征量。

(2) $\Delta\rho'$: 合金相界面电子密度差 $\Delta\rho$ 的统计值。 $\Delta\rho'$ 愈小界面应力愈低, $\Delta\rho'$ 愈大界面应力愈高。

(3) σ_N : 合金相中可能存在的原子状态组数,是合金稳定性的表征量。

(4) σ : 相界面上可能存在的原子状态组数,是界面稳定性的表征量。

若合金相可能存在的原子状态组数为 σ_N ,每个状态 (σ_i) 上合金相最强共价键 $D_{n_A}^{u-v}$ 上的共价电子数为 n_{Ai} ,则依等概率原理 n_A 的统计值 n'_A 可表示为:

$$n'_A = \sum_{i=1}^{\sigma_N} n_{Ai} C_i \quad (3-1)$$

式中, n_{Ai} 为任意一种原子组态上的 n_A 值; C_i 为该原子组态出现的几率,

$$C_i = \frac{1}{\sigma_N}。$$

若合金相界面上可能存在的原子状态组数为 σ ，每种组态上相界面的电子密度差为 $\Delta\rho_i$ ，依等概率原理 $\Delta\rho'$ 的统计值应为：

$$\Delta\rho' = \sum_{i=1}^{\sigma} \Delta\rho_i C_i \quad (3-2)$$

式中， $\Delta\rho_i$ 为任意一种原子组态的 $\Delta\rho$ 值； C_i 为该原子组态出现的几率， $C_i = \frac{1}{\sigma}$ 。

3.2 淬火微观组织中的特征相

3.2.1 奥氏体化微观组织中的特征相

钢在奥氏体化时，钢中的 C 原子将溶入 γ -Fe 的晶胞中，形成 γ -Fe-C 相，即 Fe-C 奥氏体。由于钢的 C 含量有限，不可能所有的 γ -Fe 晶胞中都溶入 C 原子，因此还有剩余 γ -Fe 晶胞，可以称它为 γ -Fe 相。钢中含有常存元素 Mn 和 Si，奥氏体化时 Mn、Si 原子也能溶入 γ -Fe-C 和 γ -Fe 晶胞，因此奥氏体化时还应形成 γ -Fe-C-Mn、 γ -Fe-C-Si 和 γ -Fe-Mn、 γ -Fe-Si 相。如果是合金钢，用 M 代表合金元素，则奥氏体化时还应该形成 γ -Fe-C-M、 γ -Fe-M 相。于是可以认为奥氏体化时，微观组织的特征相有 γ -Fe、 γ -Fe-C、 γ -Fe-C-M、 γ -Fe-M，M 代表任意一种合金元素（包括 Mn、Si）。

3.2.2 淬火微观组织中的特征相

由于淬火时奥氏体向马氏体的转变为非扩散型相变，所以可认为淬火时 γ -Fe \rightarrow α' -Fe， γ -Fe-C \rightarrow α' -Fe-C， γ -Fe-C-M \rightarrow α' -Fe-C-M， γ -Fe-M \rightarrow α' -Fe-M。 α' 表示过饱和，因此淬火组织中的特征相有 α' -Fe、 α' -Fe-C、 α' -Fe-C-M、 α' -Fe-M，其中 α' -Fe-C 即是 C 在 α -Fe 中的过饱和固溶体，即 Fe-C 马氏体， α' -Fe-C-M 是合金马氏体。 α' -Fe、 α' -Fe-M 晶胞中残存了较大的应力。

3.3 淬火微观组织中的相界面

由于 C 和合金元素的加入量所限，不可能全部 α' -Fe 晶胞中都溶入 C 和合金元素的原子，因此微观组织中仍有大量的 α' -Fe 晶胞，即 α' -Fe 晶胞将构成微观组织的基体。特征相 α' -Fe-C、 α' -Fe-C-M、 α' -Fe-M 将分布在基体中，从而形成 α' -Fe_{(110)'/} α' -Fe-C₍₁₁₀₎、 α' -Fe_{(110)'/} α' -Fe-C-M₍₁₁₀₎、 α' -Fe_{(110)'/} α' -Fe-M₍₁₁₀₎ 相界面。这种相界面两侧均为密排面，相界结合力大于非密排面，它可以表征相与相间结合力的强弱。如果特征相与基体有位相关

系, 例如 $\varepsilon\text{-Fe}_3\text{C}$ 从马氏体析出, 相界面应是 $\alpha\text{-Fe-C}_{(110)}/\varepsilon\text{-Fe}_3\text{C}_{(0001)}$ 。

3.4 特征相 $\alpha'\text{-Fe-C}$ 晶胞 n_A 的计算

依据现有的研究结果, 欲计算某晶胞的 n_A 值, 应首先计算该晶胞的 n_A 值。马氏体晶胞是不含 C 的 $\alpha\text{-Fe}$ 晶胞和含 C 的 $\alpha\text{-Fe-C}$ 晶胞计权形成的 $\alpha'\text{-Fe-C}$ 晶胞。马氏体 $\alpha'\text{-Fe-C}$ 晶胞的晶格常数为 $\alpha\text{-Fe}$ 的晶格常数 a_0 与含 C 晶胞 $\alpha\text{-Fe-C}$ 的晶格常数 a_c 、 c_c 的计权平均值。马氏体晶胞 $\alpha'\text{-Fe-C}$ 如图 3-1 所示。晶胞中原子形成的共价键络 $D_{(\alpha\alpha)}^{u-v}$ 、实验键距 $\bar{D}_{\alpha\alpha}^{u-v}$ 、等同键数 I_α 及满足的键距方程见表 3-1。

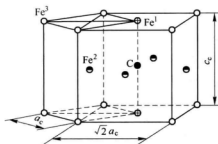


图 3-1 $\alpha'\text{-Fe-C}$ 晶胞

表 3-1 $\alpha'\text{-Fe-C}$ 晶胞中的 $D_{(\alpha\alpha)}^{u-v}$ 、 $\bar{D}_{\alpha\alpha}^{u-v}$ 、 I_α 及键距方程

$D_{(\alpha\alpha)}^{u-v}$	$\bar{D}_{\alpha\alpha}^{u-v}$	I_α	键距方程
$D_{(\alpha A)}^{C-Fe_1}$	$\bar{D}_{\alpha A}^{C-Fe_1} = \frac{1}{2}c_c$	$I_A = 4$	$\bar{D}_{\alpha A}^{C-Fe_1} = R_C(I) + R_{Fe_1}(I) - \beta \lg n_A$
$D_{(\alpha B)}^{C-Fe_2}$	$\bar{D}_{\alpha B}^{C-Fe_2} = \frac{\sqrt{2}}{2}a_c$	$I_B = 8$	$\bar{D}_{\alpha B}^{C-Fe_2} = R_C(I) + R_{Fe_2}(I) - \beta \lg n_B$
$D_{(\alpha C)}^{Fe_1-Fe_2}$	$\bar{D}_{\alpha C}^{Fe_1-Fe_2} = \left[\left(\frac{\sqrt{2}}{2}a_c \right)^2 + \left(\frac{1}{2}c_c \right)^2 \right]^{\frac{1}{2}}$	$I_C = 16$	$\bar{D}_{\alpha C}^{Fe_1-Fe_2} = R_{Fe_1}(I) + R_{Fe_2}(I) - \beta \lg n_C$
$D_{(\alpha D)}^{Fe_2-Fe_3}$	$\bar{D}_{\alpha D}^{Fe_2-Fe_3} = \bar{D}_{\alpha C}^{Fe_1-Fe_2}$	$I_D = 16$	$\bar{D}_{\alpha D}^{Fe_2-Fe_3} = R_{Fe_2}(I) + R_{Fe_3}(I) - \beta \lg n_D$
$D_{(\alpha E)}^{Fe_1-Fe_3}$	$\bar{D}_{\alpha E}^{Fe_1-Fe_3} = a_c$	$I_E = 8$	$\bar{D}_{\alpha E}^{Fe_1-Fe_3} = R_{Fe_1}(I) + R_{Fe_3}(I) - \beta \lg n_E$
$D_{(\alpha F)}^{Fe_2-Fe_2}$	$\bar{D}_{\alpha F}^{Fe_2-Fe_2} = a_c$	$I_F = 8$	$\bar{D}_{\alpha F}^{Fe_2-Fe_2} = R_{Fe_2}(I) + R_{Fe_2}(I) - \beta \lg n_F$
$D_{(\alpha G)}^{C-Fe_3}$	$\bar{D}_{\alpha G}^{C-Fe_3} = \left[a_c^2 + \left(\frac{1}{2}c_c \right)^2 \right]^{\frac{1}{2}}$	$I_G = 16$	$\bar{D}_{\alpha G}^{C-Fe_3} = R_C(I) + R_{Fe_3}(I) - \beta \lg n_G$
$D_{(\alpha H)}^{Fe_3-Fe_3}$	$\bar{D}_{\alpha H}^{Fe_3-Fe_3} = c_c$	$I_H = 2$	$\bar{D}_{\alpha H}^{Fe_3-Fe_3} = R_{Fe_3}(I) + R_{Fe_3}(I) - \beta \lg n_H$
$D_{(\alpha I)}^{Fe_2-Fe_2}$	$\bar{D}_{\alpha I}^{Fe_2-Fe_2} = c_c$	$I_I = 4$	$\bar{D}_{\alpha I}^{Fe_2-Fe_2} = R_{Fe_2}(I) + R_{Fe_2}(I) - \beta \lg n_I$

将表 3-1 中的键距方程做键距差 (BLD) 处理, 即用 $\bar{D}_{nA} - \bar{D}_{n\alpha'}$, $\alpha' = B, C, \dots, I$, 则有:

$$\bar{D}_{nA}^{C-Fe_1} - \bar{D}_{nB}^{C-Fe_2} = R_C(I) + R_{Fe_1}(I) - \beta \lg n_A - R_C(I) - R_{Fe_2}(I) + \beta \lg n_B$$

$$\lg r_B = \lg \frac{n_B}{n_A} = (\bar{D}_{nA}^{C-Fe_1} - \bar{D}_{nB}^{C-Fe_2})/\beta + [R_{Fe_2}(I) - R_{Fe_1}(I)]/\beta$$

$$\vdots$$

$$\bar{D}_{nA}^{C-Fe_1} - \bar{D}_{nI}^{Fe_2-Fe_2} = R_C(I) + R_{Fe_1}(I) - \beta \lg n_A - 2R_{Fe_2}(I) + \beta \lg n_I$$

$$\lg r_I = \lg \frac{n_I}{n_A} = (\bar{D}_{nA}^{C-Fe_1} - \bar{D}_{nI}^{Fe_2-Fe_2})/\beta + [2R_{Fe_2}(I) - R_C(I) - R_{Fe_1}(I)]/\beta$$

令 $\lg r_{\alpha'} = \lg \frac{n_{\alpha'}}{n_A}$, 则有 $r_{\alpha'} = \frac{n_{\alpha'}}{n_A}$, $\alpha' = B, C, \dots, I$, 于是可有 $n_{\alpha'} = n_A r_{\alpha'}$,

$$n_A = \frac{n_{\alpha'}}{r_{\alpha'}}.$$

晶胞中所含原子的共价电子总数 Σn_c 应与晶胞中各共价键上的共价电子总数 Σn_α 相等, 即:

$$\Sigma n_c = \Sigma n_\alpha I_\alpha$$

其中, $\Sigma n_c = n_c^C + n_c^{Fe_1} + 2n_c^{Fe_2} + n_c^{Fe_3}$; $\Sigma n_\alpha I_\alpha = n_A I_A + n_B I_B + \dots + n_I I_I = n_A (I_A + r_B I_B + \dots + r_I I_I)$; n_c^C, n_c^{Fe} 可在表 1-2 和表 2-3 中查得; r_B, r_C, \dots, r_I 上面已经计算。至此最强共价键上的共用电子对数 n_A 及其他共价键上的共用电子对数 $n_{\alpha'}$ 便可由下式同时求出:

$$\begin{cases} n_A = \frac{\Sigma n_c}{\Sigma I_{\alpha'} r_{\alpha'}} \\ n_{\alpha'} = n_A r_{\alpha'} \end{cases}$$

由于 C 原子有 6 个杂阶, Fe_1, Fe_2, Fe_3 原子各有 18 个杂阶 (见表 1-2 和表 2-3)。计算时每个杂阶上的 $R(I), n_c$ 都需代入上面的方程, 因此计算得到的 $n_A, n_{\alpha'}$ 都是多值的。EET 将理论键距 $D_{n\alpha}^{u-v}$ 与实验键距 $\bar{D}_{n\alpha}^{u-v}$ 之差 $\Delta D_{n\alpha}$ 小于 0.005nm 作为判据, 认为 $\Delta D_{n\alpha} = |\bar{D}_{n\alpha}^{u-v} - D_{n\alpha}^{u-v}| < 0.005nm$ 的原子状态是实际上原子可能的状态。将计算得到的 $n_A, n_{\alpha'}$ 代入键距方程 $D_{n\alpha}^{u-v} = R(I)^u + R(I)^v - \beta \lg n_\alpha$ 可得到 α -Fe-C 晶胞全部共价键的理论键距 $D_{n\alpha}^{u-v}$, 即:

$$D_{nA}^{C-Fe_1} = R_C(I) + R_{Fe_1}(I) - \beta \lg n_A$$

$$\begin{aligned} D_{nB}^{C-Fe_2} &= R_C(I) + R_{Fe_2}(I) - \beta \lg n_B \\ &\vdots \\ D_{nl}^{Fe_2-Fe_2} &= 2R_{Fe_2}(I) - \beta \lg n_l \end{aligned}$$

计算理论键距 $D_{n\alpha}^{u-v}$ 与实验键距 $\bar{D}_{n\alpha}^{u-v}$ 之差:

$$\Delta D_{n\alpha} = \left| \begin{array}{c} \bar{D}_{nA}^{C-Fe_1} - D_{nA}^{C-Fe_1} \\ \bar{D}_{nB}^{C-Fe_2} - D_{nB}^{C-Fe_2} \\ \vdots \\ \bar{D}_{nl}^{Fe_2-Fe_2} - D_{nl}^{Fe_2-Fe_2} \end{array} \right| < 0.005nm$$

满足 $\Delta D_{n\alpha} < 0.005nm$ 的原子组态便是 C、Fe₁、Fe₂、Fe₃ 原子在 α -Fe-C 结构单元中可能的状态, 其组数用 σ_N 表示。计算发现, 对于 0.45% C, α -Fe-C 结构单元的 σ_N 为 10629 组, 其中一组可能的原子组态见表 3-2。

表 3-2 α' -Fe-C 晶胞的电子结构 (0.45% C)

点阵参数		$a_0 = 0.28664nm, a_c = 0.26957nm, c_c = 0.36996nm$			
原子状态参数	Fe ₁	Fe ₂	Fe ₃	C	
	$\sigma: 11$ 杂阶 $R(I): 0.10752$ $n_c: 4.2074$	$\sigma: 10$ 杂阶 $R(I): 0.10919$ $n_c: 3.9723$	$\sigma: 9$ 杂阶 $R(I): 0.11060$ $n_c: 3.7743$	$\sigma: 6$ 杂阶 $R(I): 0.07630$ $n_c: 4$	
键 名	I_α	$D_{n\alpha}^{u-v}/nm$	$\bar{D}_{n\alpha}^{u-v}/nm$	n_α	$\Delta D_{n\alpha}/nm$
$D_{(nA)}^{C-Fe_1}$	4	0.18625	0.18498	0.92421	0.00127
$D_{(nB)}^{C-Fe_2}$	8	0.19189	0.19062	0.81260	0.00127
$D_{(nC)}^{Fe_1-Fe_2}$	16	0.26689	0.26562	0.19646	0.00127
$D_{(nD)}^{Fe_2-Fe_3}$	16	0.26689	0.26562	0.21702	0.00127
$D_{(nE)}^{Fe_1-Fe_3}$	8	0.27085	0.26957	0.18241	0.00127
$D_{(nF)}^{Fe_2-Fe_2}$	8	0.27085	0.26957	0.18082	0.00127
$D_{(nG)}^{C-Fe_3}$	16	0.32821	0.32694	0.01022	0.00127
$D_{(nH)}^{Fe_3-Fe_3}$	2	0.37123	0.36996	0.00770	0.00127
$D_{(nI)}^{Fe_2-Fe_2}$	4	0.37123	0.36996	0.00703	0.00127
$\beta = 0.07100, \sum n_c = 19.92630, \sum I_\alpha r_\alpha = 21.56042, \sigma_N = 10629$					

将计算的 n_A 及 σ_N 代入式 (3-1), $n'_A = \sum_{i=1}^{\sigma_N} n_{Ai} C_i, C_i = \frac{1}{\sigma_N}$, 便可得到 $n'_A = 1.03880$ 。

3.5 α' -Fe-C-M、 α' -Fe-M、 α' -Fe 晶胞 n'_A 值的计算

钢中的常存元素 Mn、Si 及微量的杂质元素如 Ni、Cr 等对钢力学性能也有较大的影响, 理论计算时不能忽略。45 钢中含有杂质 Cr、Ni。马氏体中除有 α' -Fe-C 结构单元外, 还应有 α' -Fe-C-Mn、 α' -Fe-C-Si、 α' -Fe-C-Cr、 α' -Fe-C-Ni 及 α' -Fe-Mn、 α' -Fe-Si、 α' -Fe-Cr、 α' -Fe-Ni 结构单元。用 M 代表合金元素, α' -Fe-M、 α' -Fe-C-M, 结构单元 (晶胞) 的结构便如图 3-2 所示。依据刘志林的意见, α' -Fe-C-M 晶胞点阵参数仍取 α -Fe-C 晶胞点阵参数, α' -Fe-M 晶胞的点阵参数也取 α -Fe 晶胞的点阵参数。将 M 置换 Fe 原子后产生的点阵参数改变用 C、Fe、M 原子的杂化状态变化来反映, 这正是合金元素在钢中作用的反应。 α' -Fe-C-M、 α' -Fe-M 结构单元的 $D_{(n\alpha)}^{u-v}$ 、 $\bar{D}_{n\alpha}^{u-v}$ 、 I_α 及键距方程分别见表 3-3 及表 3-4。由于钢中的 C 及合金元素含量有限, 不可能所有 α -Fe 晶胞中都含有 C 或合金原子 M, 因此除上述晶胞外, 还有 α' -Fe 结构单元, 见图 3-2 (c)。淬火 α' -Fe 与 α -Fe 结构相同, 只是残存了较大的应力, 因此计算方法也相同。为了计算统计值, 它的 $D_{(n\alpha)}^{u-v}$ 、 $\bar{D}_{n\alpha}^{u-v}$ 、 I_α 及键距方程也列于表 3-5。

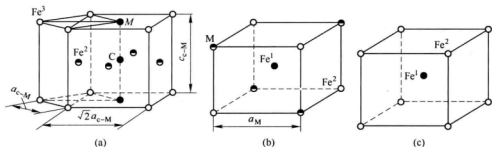


图 3-2 淬火组织中的 α' -Fe-C-M, α' -Fe-M

(a) α' -Fe-C-M 晶胞; (b) α' -Fe-M 晶胞; (c) α' -Fe 晶胞

按计算 α' -Fe-C 晶胞 n'_A 的方法, 可计算 α' -Fe-C-M、 α' -Fe-M、 α' -Fe 晶胞的 n'_A 。计算结果汇总于表 3-6, 这些结果将用于后文的计算中。

表 3-3 α' -Fe-C-M 结构单元的 $D_{(\alpha\alpha)}^{u-v}$ 、 $\bar{D}_{\alpha\alpha}^{u-v}$ 、 I_α 及键距方程

$D_{(\alpha\alpha)}^{u-v}$	$\bar{D}_{\alpha\alpha}^{u-v}$	I_α	键距方程
$D_{(\alpha A)}^{M-C}$	$\bar{D}_{\alpha A}^{M-C} = \frac{1}{2}c_c$	$I_A = 4$	$\bar{D}_{\alpha A}^{M-C} = R_M(I) + R_C(I) - \beta \lg n_A$
$D_{(\alpha B)}^{C-Fe_2}$	$\bar{D}_{\alpha B}^{C-Fe_2} = \frac{\sqrt{2}}{2}a_c$	$I_B = 8$	$\bar{D}_{\alpha B}^{C-Fe_2} = R_C(I) + R_{Fe_2}(I) - \beta \lg n_B$
$D_{(\alpha C)}^{M-Fe_3}$	$\bar{D}_{\alpha C}^{M-Fe_3} = a_c$	$I_C = 8$	$\bar{D}_{\alpha C}^{M-Fe_3} = R_M(I) + R_{Fe_3}(I) - \beta \lg n_C$
$D_{(\alpha D)}^{Fe_2-Fe_2}$	$\bar{D}_{\alpha D}^{Fe_2-Fe_2} = a_c$	$I_D = 8$	$\bar{D}_{\alpha D}^{Fe_2-Fe_2} = R_{Fe_2}(I) + R_{Fe_2}(I) - \beta \lg n_D$
$D_{(\alpha E)}^{M-Fe_2}$	$\bar{D}_{\alpha E}^{M-Fe_2} = \left[\left(\frac{\sqrt{2}}{2}a_c \right)^2 + \left(\frac{1}{2}c_c \right)^2 \right]^{\frac{1}{2}}$	$I_E = 16$	$\bar{D}_{\alpha E}^{M-Fe_2} = R_M(I) + R_{Fe_2}(I) - \beta \lg n_E$
$D_{(\alpha F)}^{Fe_3-Fe_2}$	$\bar{D}_{\alpha F}^{Fe_3-Fe_2} = \bar{D}_{\alpha E}^{M-Fe_2}$	$I_F = 16$	$\bar{D}_{\alpha F}^{Fe_3-Fe_2} = R_{Fe_3}(I) + R_{Fe_2}(I) - \beta \lg n_F$
$D_{(\alpha G)}^{C-Fe_3}$	$\bar{D}_{\alpha G}^{C-Fe_3} = \left[a_c^2 + \left(\frac{1}{2}c_c \right)^2 \right]^{\frac{1}{2}}$	$I_G = 16$	$\bar{D}_{\alpha G}^{C-Fe_3} = R_C(I) + R_{Fe_3}(I) - \beta \lg n_G$
$D_{(\alpha H)}^{Fe_3-Fe_3}$	$\bar{D}_{\alpha H}^{Fe_3-Fe_3} = c_c$	$I_H = 2$	$\bar{D}_{\alpha H}^{Fe_3-Fe_3} = R_{Fe_3}(I) + R_{Fe_3}(I) - \beta \lg n_H$
$D_{(\alpha I)}^{Fe_2-Fe_2}$	$\bar{D}_{\alpha I}^{Fe_2-Fe_2} = c_c$	$I_I = 4$	$\bar{D}_{\alpha I}^{Fe_2-Fe_2} = R_{Fe_2}(I) + R_{Fe_2}(I) - \beta \lg n_I$

表 3-4 α' -Fe-M 结构单元的 $D_{(\alpha\alpha)}^{u-v}$ 、 $\bar{D}_{\alpha\alpha}^{u-v}$ 、 I_α 及键距方程

$D_{(\alpha\alpha)}^{u-v}$	$\bar{D}_{\alpha\alpha}^{u-v}$	I_α	键距方程
$D_{(\alpha A)}^{M-Fe_1}$	$\bar{D}_{\alpha A}^{M-Fe_1} = \frac{\sqrt{3}}{2}a$	$I_A = 8$	$\bar{D}_{\alpha A}^{M-Fe_1} = R_M(I) + R_{Fe_1}(I) - \beta \lg n_A$
$D_{(\alpha B)}^{Fe_1-Fe_2}$	$\bar{D}_{\alpha B}^{Fe_1-Fe_2} = \frac{\sqrt{3}}{2}a$	$I_B = 8$	$\bar{D}_{\alpha B}^{Fe_1-Fe_2} = R_{Fe_1}(I) + R_{Fe_2}(I) - \beta \lg n_B$
$D_{(\alpha C)}^{M-Fe_2}$	$\bar{D}_{\alpha C}^{M-Fe_2} = a$	$I_C = 6$	$\bar{D}_{\alpha C}^{M-Fe_2} = R_M(I) + R_{Fe_2}(I) - \beta \lg n_C$
$D_{(\alpha D)}^{Fe_1-Fe_1}$	$\bar{D}_{\alpha D}^{Fe_1-Fe_2} = a$	$I_D = 6$	$\bar{D}_{\alpha D}^{Fe_1-Fe_1} = R_{Fe_1}(I) + R_{Fe_1}(I) - \beta \lg n_D$

表 3-5 α' -Fe 结构单元的 $D_{(\alpha\alpha)}^{u-v}$ 、 $\bar{D}_{\alpha\alpha}^{u-v}$ 、 I_α 及键距方程

$D_{(\alpha\alpha)}^{u-v}$	$\bar{D}_{\alpha\alpha}^{u-v}$	I_α	键距方程
$D_{(\alpha A)}^{Fe_1-Fe_2}$	$\bar{D}_{\alpha A}^{Fe_1-Fe_2} = \frac{\sqrt{3}}{2}a$	$I_A = 16$	$\bar{D}_{\alpha A}^{Fe_1-Fe_2} = R_{Fe_1}(I) + R_{Fe_2}(I) - \beta \lg n_A$
$D_{(\alpha B)}^{Fe_2-Fe_2}$	$\bar{D}_{\alpha B}^{Fe_2-Fe_2} = a$	$I_B = 6$	$\bar{D}_{\alpha B}^{Fe_2-Fe_2} = R_{Fe_2}(I) + R_{Fe_2}(I) - \beta \lg n_B$
$D_{(\alpha C)}^{Fe_1-Fe_1}$	$\bar{D}_{\alpha C}^{Fe_1-Fe_1} = a$	$I_C = 6$	$\bar{D}_{\alpha C}^{Fe_1-Fe_1} = R_{Fe_1}(I) + R_{Fe_1}(I) - \beta \lg n_C$

表 3-6 $\alpha' - \text{Fe}$ 、 $\alpha' - \text{Fe} - \text{C} - \text{M}$ 、 $\alpha' - \text{Fe} - \text{M}$ 的 n'_A 及 σ_N

结构单元	n'_A	σ_N	结构单元	n'_A	σ_N
$\alpha' - \text{Fe} - \text{C}$	1.03880	10629	$\alpha' - \text{Fe}$	0.38554	67
$\alpha' - \text{Fe} - \text{C} - \text{Mn}_2$	1.06070	11376	$\alpha' - \text{Fe} - \text{Mn}_2$	0.47368	1515
$\alpha' - \text{Fe} - \text{C} - \text{Si}$	1.31913	2749	$\alpha' - \text{Fe} - \text{Si}$	0.47346	610
$\alpha' - \text{Fe} - \text{C} - \text{Cr}$	1.26670	9137	$\alpha' - \text{Fe} - \text{Cr}$	0.47847	1778
$\alpha' - \text{Fe} - \text{C} - \text{Ni}$	1.28491	10403	$\alpha' - \text{Fe} - \text{Ni}$	0.51114	1959

3.6 $\Delta\rho'$ 的计算

按已有研究结果, 淬火钢的组织中有两种相界面: 一种是 $\alpha' - \text{Fe}$ 与淬火马氏体 $\alpha' - \text{Fe} - \text{C}$ 形成的 $\text{Fe} - \text{C}$ 相界面 $\alpha' - \text{Fe}_{(110)}/\alpha' - \text{Fe} - \text{C}_{(110)}$, 另一种是 $\alpha' - \text{Fe}$ 与淬火合金马氏体 $\alpha' - \text{Fe} - \text{C} - \text{M}$ 、 $\alpha' - \text{Fe}$ 与 $\alpha' - \text{Fe} - \text{M}$ 形成的合金相界面 $\alpha' - \text{Fe}_{(110)}/\alpha' - \text{Fe} - \text{C} - \text{M}_{(110)}$ 、 $\alpha' - \text{Fe}_{(110)}/\alpha' - \text{Fe} - \text{M}_{(110)}$ 。

3.6.1 $\alpha' - \text{Fe}_{(110)}/\alpha' - \text{Fe} - \text{M}_{(110)}$ 界面的 $\Delta\rho'$ 值

$\alpha' - \text{Fe}$ 晶胞 (110) 密排面上的电子密度 $\rho_{(110)}^{\alpha' - \text{Fe}}$ 可表示为:

$$\rho_{(110)}^{\alpha' - \text{Fe}} = \frac{\sum n_{c(110)}^{\alpha' - \text{Fe}}}{S_{\alpha' - \text{Fe}}^{(110)}}$$

式中, $\sum n_{c(110)}^{\alpha' - \text{Fe}}$ 为 $\alpha' - \text{Fe}$ 晶胞 (110) 面共价键上的共价电子数之和; $S_{(110)}^{\alpha' - \text{Fe}}$ 为 (110) 面的面积。

参考图 3-3 可知 $\alpha' - \text{Fe}_{(110)}$ 面上的共价键、共价键距、等同键数为:

$$D_{(nA)}^{\text{Fe}^1 - \text{Fe}^2}, \overline{D}_{nA}^{\text{Fe}^1 - \text{Fe}^2} = \frac{\sqrt{3}}{2}a, I_A^p = 1 \times 4 \times 2 = 8$$

$$D_{(nB)}^{\text{Fe}^2 - \text{Fe}^2}, \overline{D}_{nB}^{\text{Fe}^2 - \text{Fe}^2} = a, I_B^p = 1 \times 2 \times 1 = 2$$

$$D_{(nC)}^{\text{Fe}^1 - \text{Fe}^1}, \overline{D}_{nC}^{\text{Fe}^1 - \text{Fe}^1} = a, I_C^p = 1 \times 2 \times 1 = 2$$

这三种共价键正是表 3-5 中 $\alpha - \text{Fe}$ 晶胞中的三种共价键, 键上的 n_A 、 n_B 、 n_C 在 3.5 节中已经做过计算, 所以 $\sum n_{c(110)}^{\alpha' - \text{Fe}} = n_A I_A^p + n_B I_B^p + n_C I_C^p$ 及 $S_{(110)}^{\alpha' - \text{Fe}} = \sqrt{2}a^2$ 均为已知, 故 $\rho_{(110)}^{\alpha' - \text{Fe}}$ 可求。

参考图 3-4 可知, $\alpha' - \text{Fe} - \text{M}$ 晶胞 (110) 面上的四种共价键、 $\overline{D}_{\alpha}^{u-v}$ 、 I_{α}^p 分别为:

$$D_{(nA)}^{\text{M}-\text{Fe}^1}, \overline{D}_{nA}^{\text{M}-\text{Fe}^1} = \frac{\sqrt{3}}{2}a, I_A^p = 1 \times 2 \times 2 = 4$$

$$D_{(nB)}^{\text{Fe}^1-\text{Fe}^2}, \overline{D}_{nB}^{\text{Fe}^1-\text{Fe}^2} = \frac{\sqrt{3}}{2}a, I_B^p = 1 \times 2 \times 2 = 4$$

$$D_{(nC)}^{\text{M}-\text{Fe}^2}, \overline{D}_{nC}^{\text{M}-\text{Fe}^2} = a, I_C^p = 0.5 \times 2 \times 2 = 2$$

$$D_{(nD)}^{\text{Fe}^1-\text{Fe}^1}, \overline{D}_{nD}^{\text{Fe}^1-\text{Fe}^1} = a, I_D^p = 1 \times 2 \times 1 = 2$$

这四种共价键正是表 3-4 中 $\alpha' - \text{Fe} - \text{M}$ 晶胞中的四种共价键。键上的 n_A 、 n_B 、 n_C 、 n_D 也在 3.5 节中给出, 因此 $\sum n_{c(110)}^{\alpha' - \text{Fe} - \text{M}}$ 和 $S_{(110)}^{\alpha' - \text{Fe} - \text{M}}$ 也为可求, $\rho_{(110)}^{\alpha' - \text{Fe} - \text{M}}$ 可以计算。

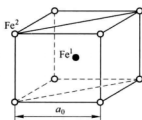


图 3-3 $\alpha' - \text{Fe}$ 晶胞 (110) 面上的共价键络

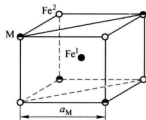


图 3-4 $\alpha' - \text{Fe} - \text{M}$ 晶胞 (110) 面上的共价键络

$\alpha' - \text{Fe}_{(110)} / \alpha' - \text{Fe} - \text{M}_{(110)}$ 相界面上的电子密度差为:

$$\Delta\rho_{(110)}^{\alpha' - \text{Fe} / \alpha' - \text{Fe} - \text{M}} = \frac{|\rho_{(110)}^{\alpha' - \text{Fe}} - \rho_{(110)}^{\alpha' - \text{Fe} - \text{M}}|}{\frac{1}{2}(\rho_{(110)}^{\alpha' - \text{Fe}} + \rho_{(110)}^{\alpha' - \text{Fe} - \text{M}})} \times 100\%$$

代入 $\rho_{(110)}^{\alpha' - \text{Fe}}$ 和 $\rho_{(110)}^{\alpha' - \text{Fe} - \text{M}}$, 则 $\Delta\rho_{(110)}^{\alpha' - \text{Fe} / \alpha' - \text{Fe} - \text{M}}$ 可得具体数值。

$\alpha' - \text{Fe}_{(110)} / \alpha' - \text{Fe} - \text{M}_{(110)}$ 相界面上可能存在的原子状态组数 σ 为 $\sigma = \sigma_N^{\alpha' - \text{Fe}} \cdot \sigma_N^{\alpha' - \text{Fe} - \text{M}}$, $\sigma_N^{\alpha' - \text{Fe}}$ 和 $\sigma_N^{\alpha' - \text{Fe} - \text{M}}$ 在 3.5 节中已经计算, 代入表 3-6 的 σ_N

值, σ 也为具体数值。将 $\Delta\rho_{(110)}^{\alpha' - \text{Fe} / \alpha' - \text{Fe} - \text{M}}$, σ 代入公式 $\Delta\rho' = \sum_{i=1}^{\sigma} \Delta\rho_i C_i$, $C_i = \frac{1}{\sigma}$, 则有表 3-7 的结果。

表 3-7 $\alpha' - \text{Fe}_{(110)}/\alpha' - \text{Fe} - \text{M}_{(110)}$ 相界面上的 $\Delta\rho'$ (110)

相 界 面	$\Delta\rho'/\%$	σ
$\alpha' - \text{Fe}_{(110)}/\alpha' - \text{Fe} - \text{Mn}_{(110)}$	7.49648	101505
$\alpha' - \text{Fe}_{(110)}/\alpha' - \text{Fe} - \text{Si}_{(110)}$	5.59675	40870
$\alpha' - \text{Fe}_{(110)}/\alpha' - \text{Fe} - \text{Cr}_{(110)}$	5.28211	119126
$\alpha' - \text{Fe}_{(110)}/\alpha' - \text{Fe} - \text{Ni}_{(110)}$	13.53745	131253

3.6.2 $\alpha' - \text{Fe}_{(110)}/\alpha' - \text{Fe} - \text{C} - (\text{M})_{(110)}$ 相界面的 $\Delta\rho'$ 值

刘志林等人认为, 马氏体 $\alpha' - \text{Fe} - \text{C}$ 的 (110) 面上的电子密度 $\rho_{(110)}^{\alpha' - \text{Fe} - \text{C}}$ 应是 $\alpha - \text{Fe}$ 晶胞 (110) 面电子密度 $\rho_{(110)}^{\alpha - \text{Fe}}$ 和 $\alpha - \text{Fe} - \text{C}$ 晶胞 (110) 面电子密度 $\rho_{(110)}^{\alpha - \text{Fe} - \text{C}}$ 的加权平均值, 即:

$$\rho_{(110)}^{\alpha' - \text{Fe} - \text{C}} = \frac{\{[100 - x(\text{C})]/2 - x(\text{C})\}\rho_{(110)}^{\alpha - \text{Fe}} + x(\text{C})\rho_{(110)}^{\alpha - \text{Fe} - \text{C}}}{[100 - x(\text{C})]/2} \times 100\% \quad (3-3)$$

式中, $x(\text{C})$ 为 C 的摩尔分数。

$\alpha' - \text{Fe}$ (110) 面的电子密度 $\rho_{(110)}^{\alpha' - \text{Fe}}$ (同 $\alpha - \text{Fe}$ (110)) 3.6.1 节中已经计算, 下面计算 $\alpha - \text{Fe} - \text{C}$ (110) 面的电子密度 $\rho_{(110)}^{\alpha - \text{Fe} - \text{C}}$ 。

由图 3-5 得到 $\alpha - \text{Fe} - \text{C}$ 晶胞 (110) 面的 $D_{(nA)}^{u-v}$ 、 \bar{D}_{nA}^{u-v} 和 I_A^p 为:

$$D_{(nA)}^{\text{Fe}_1 - \text{C}}, \bar{D}_{nA}^{\text{Fe}_1 - \text{C}} = \frac{1}{2}c_c, I_A^p = 0.5 \times 1 \times 2 = 1 \quad (\text{以 Fe}_1 \text{ 为参考原子})$$

$$D_{(nB)}^{\text{Fe}_2 - \text{C}}, \bar{D}_{nB}^{\text{Fe}_2 - \text{C}} = \frac{\sqrt{2}}{2}a_c, I_B^p = 0.5 \times 2 \times 2 = 2 \quad (\text{以 C 为参考原子})$$

$$D_{(nC)}^{\text{Fe}_1 - \text{Fe}_2}, \bar{D}_{nC}^{\text{Fe}_1 - \text{Fe}_2} = \left[\left(\frac{\sqrt{2}}{2}a_c \right)^2 + \left(\frac{1}{2}c_c \right)^2 \right]^{\frac{1}{2}}, I_C^p = 0.5 \times 2 \times 2 = 2 \quad (\text{以 Fe}_1 \text{ 为参考}$$

原子)

$$D_{(nD)}^{\text{Fe}_3 - \text{Fe}_2}, \bar{D}_{nD}^{\text{Fe}_3 - \text{Fe}_2} = \bar{D}_{nC}^{\text{Fe}_1 - \text{Fe}_2}, I_D^p = 0.5 \times 1 \times 2 = 1 \quad (\text{以 Fe}_3 \text{ 为参考原子})$$

$$D_{(nE)}^{\text{Fe}_3 - \text{Fe}_3}, \bar{D}_{nE}^{\text{Fe}_3 - \text{Fe}_3} = c_c, I_E^p = 0.5 \times 2 \times 1 = 1$$

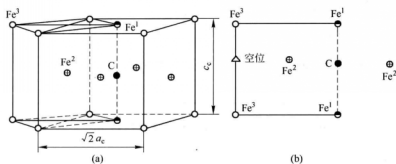


图 3-5 马氏体 (110) 晶面的共价键络
(a) α -Fe-C 晶胞; (b) (110) 晶面原子分布

这五种键正是表 3-1 中的 $D_{(nA)}^{Fe_1-C}$ 、 $D_{(nB)}^{Fe_2-C}$ 、 $D_{(nC)}^{Fe_1-Fe_2}$ 、 $D_{(nD)}^{Fe_3-Fe_2}$ 、 $D_{(nH)}^{Fe_3-Fe_3}$ 共价键，键上的共用电子对数 n_A 、 n_B 、 n_C 、 n_D 、 n_H 在 3.4 节中已经计算，所以

$\Sigma n_{c(110)}^{\alpha-Fe-C}$ 、 $S_{(110)}^{\alpha-Fe-C}$ 均可已知，(110) 面的电子密度 $\rho_{(110)}^{\alpha-Fe-C} = \frac{\Sigma n_{c(110)}^{\alpha-Fe-C}}{S_{(110)}^{\alpha-Fe-C}}$ 可求。

将 $\rho_{(110)}^{\alpha-Fe}$ 和 $\rho_{(110)}^{\alpha-Fe-C}$ 代入式 (3-3)，可得淬火马氏体 $\alpha'-Fe-C$ (110) 晶面的电子密度 $\rho_{(110)}^{\alpha'-Fe-C}$ 。于是 $\alpha'-Fe_{(110)}/\alpha'-Fe-C_{(110)}$ 界面的电子密度差为：

$$\Delta\rho_{(110)}^{\alpha'-Fe/\alpha'-Fe-C} = \frac{|\rho_{(110)}^{\alpha'-Fe} - \rho_{(110)}^{\alpha'-Fe-C}|}{\frac{1}{2}(\rho_{(110)}^{\alpha'-Fe} + \rho_{(110)}^{\alpha'-Fe-C})} \times 100\%$$

相界面上可能存在的原子状态组数为：

$$\sigma = \sigma_N^{\alpha'-Fe} \cdot \sigma_N^{\alpha'-Fe-C}$$

$\sigma_N^{\alpha'-Fe}$ 、 $\sigma_N^{\alpha'-Fe-C}$ 值见表 3-6。

将 $\Delta\rho_{(110)}^{\alpha'-Fe/\alpha'-Fe-C}$ ， σ 值代入式 (3-2)， $\Delta\rho' = \sum_{i=1}^{\sigma} \Delta\rho_i C_i$ ， $C_i = \frac{1}{\sigma}$ ，则

$$\Delta\rho_{(110)}^{\alpha'-Fe/\alpha'-Fe-C} = \sum_{i=1}^{\sigma} \Delta\rho_i^{\alpha'-Fe/\alpha'-Fe-C} \cdot C_i \text{ 便有具体数值。}$$

对于含合金元素 Mn、Si、Cr、Ni 的 $\alpha' - \text{Fe}_{(110)}/\alpha' - \text{Fe} - \text{C} - \text{Mn}$ (Si、Cr、Ni) $_{(110)}$ 相界面 $\Delta\rho'$ 的计算, 只需将图 3-5 中的 Fe^{I} 原子换成 Mn、Si、Cr、Ni 的原子, 计算方法与 $\alpha' - \text{Fe}/\alpha' - \text{Fe} - \text{C}$ 相同。计算结果汇总于表 3-8。

表 3-8 $\alpha' - \text{Fe}_{(110)}/\alpha' - \text{Fe} - \text{C}_{(110)}$ 、 $\alpha' - \text{Fe}_{(110)}/\alpha' - \text{Fe} - \text{C} - \text{Mn}$ (Si、Cr、Ni) $_{(110)}$
相界面上的 $\Delta\rho'$ 值

相 界 面	$\Delta\rho'/\%$	σ
$\alpha' - \text{Fe}_{(110)}/\alpha' - \text{Fe} - \text{C}_{(110)}$	0.98137	712143
$\alpha' - \text{Fe}_{(110)}/\alpha' - \text{Fe} - \text{C} - \text{Mn}_{s(110)}$	0.83667	762192
$\alpha' - \text{Fe}_{(110)}/\alpha' - \text{Fe} - \text{C} - \text{Si}_{(110)}$	0.87576	184183
$\alpha' - \text{Fe}_{(110)}/\alpha' - \text{Fe} - \text{C} - \text{Cr}_{(110)}$	0.86028	612179
$\alpha' - \text{Fe}_{(110)}/\alpha' - \text{Fe} - \text{C} - \text{Ni}_{s(110)}$	0.61584	697001

3.7 马氏体转变的强化机制

3.7.1 固溶强化及强化系数

$\alpha' - \text{Fe}$ 晶胞中, 最强共价键上的 n'_A 为 0.38554 (见表 3-6)。淬火时, C 原子溶入 $\alpha' - \text{Fe}$ 形成 $\alpha' - \text{Fe} - \text{C}$ 晶胞后, 最强共价键上的 n'_A 为 1.03880 (见表 3-6), 因而 $\alpha' - \text{Fe} - \text{C}$ 晶胞中原子的键合力大于 $\alpha' - \text{Fe}$ 晶胞中原子间的键合力而产生了固溶强化, 其强化系数 S 可用 $S^{\alpha' - \text{Fe} - \text{C}} = \frac{n'_{\alpha' - \text{Fe} - \text{C}}}{n'_{\alpha' - \text{Fe}}} = \frac{1.03880}{0.38554} = 2.69440$ 表示。

当合金元素加入后, 溶入 $\alpha' - \text{Fe} - \text{C}$ 晶胞及溶入 $\alpha' - \text{Fe}$ 晶胞的合金原子均能产生固溶强化, 其强化系数可用表 3-6 的 n'_A 值进行计算, 计算结果汇总于表 3-9。

表 3-9 固溶强化系数 (0.45% C)

结 构 单 元	S	结 构 单 元	S
$\alpha' - \text{Fe} - \text{C}$	2.69440		
$\alpha' - \text{Fe} - \text{C} - \text{Mn}_s$	2.75121	$\alpha' - \text{Fe} - \text{Mn}_s$	1.22861
$\alpha' - \text{Fe} - \text{C} - \text{Si}$	3.42151	$\alpha' - \text{Fe} - \text{Si}$	1.22804
$\alpha' - \text{Fe} - \text{C} - \text{Cr}$	3.28552	$\alpha' - \text{Fe} - \text{Cr}$	1.24104
$\alpha' - \text{Fe} - \text{C} - \text{Ni}_s$	3.33275	$\alpha' - \text{Fe} - \text{Ni}$	1.32578

3.7.2 界面强化及强化系数

淬火后组织中 $\alpha' - \text{Fe}$ 、 $\alpha' - \text{Fe} - \text{C}$ 、 $\alpha' - \text{Fe} - \text{C} - \text{M}$ 和 $\alpha' - \text{Fe} - \text{M}$ 结构单元将形成 $\alpha' - \text{Fe}_{(110)}/\alpha' - \text{Fe} - \text{C}_{(110)}$ 、 $\alpha' - \text{Fe}_{(110)}/\alpha' - \text{Fe} - \text{C} - \text{M}_{(110)}$ 、 $\alpha' - \text{Fe}_{(110)}/\alpha' - \text{Fe} - \text{M}_{(110)}$ 相界面，并产生界面强化，相界面的电子密度差 $\Delta\rho'$ （见表 3-7 和表 3-8）与应力相匹配，并可作为界面的强化系数，见表 3-10。

表 3-10 界面强化系数 (0.45% C)

相界面	$\Delta\rho'/\%$	相界面	$\Delta\rho'/\%$
$\alpha' - \text{Fe}_{(110)}/\alpha' - \text{Fe} - \text{C}_{(110)}$	0.98137		
$\alpha' - \text{Fe}_{(110)}/\alpha' - \text{Fe} - \text{C} - \text{Mn}_{(110)}$	0.83667	$\alpha' - \text{Fe}_{(110)}/\alpha' - \text{Fe} - \text{Mn}_{(110)}$	7.49648
$\alpha' - \text{Fe}_{(110)}/\alpha' - \text{Fe} - \text{C} - \text{Si}_{(110)}$	0.87576	$\alpha' - \text{Fe}_{(110)}/\alpha' - \text{Fe} - \text{Si}_{(110)}$	5.59675
$\alpha' - \text{Fe}_{(110)}/\alpha' - \text{Fe} - \text{C} - \text{Cr}_{(110)}$	0.86028	$\alpha' - \text{Fe}_{(110)}/\alpha' - \text{Fe} - \text{Cr}_{(110)}$	5.28211
$\alpha' - \text{Fe}_{(110)}/\alpha' - \text{Fe} - \text{C} - \text{Ni}_{(110)}$	0.61584	$\alpha' - \text{Fe}_{(110)}/\alpha' - \text{Fe} - \text{Ni}_{(110)}$	13.53745

3.8 马氏体转变的强化权重 W

马氏体转变中固溶强化的权重 $W^{\alpha' - \text{Fe} - \text{C}}$ 、 $W^{\alpha' - \text{Fe} - \text{C} - \text{M}}$ 、 $W^{\alpha' - \text{Fe} - \text{M}}$ 实际上就是奥氏体中各种结构单元的权重 $W^{\gamma - \text{Fe} - \text{C}}$ 、 $W^{\gamma - \text{Fe} - \text{C} - \text{M}}$ 、 $W^{\gamma - \text{Fe} - \text{M}}$ （奥氏体中除基体 $\gamma - \text{Fe}$ 外，还有 $\gamma - \text{Fe} - \text{C}$ 、 $\gamma - \text{Fe} - \text{C} - \text{M}$ 、 $\gamma - \text{Fe} - \text{M}$ 结构单元）。奥氏体中各结构单元最强共价键共用电子对数 n'_A 的计算见第 1 章， n_A 的统计值 n'_A 方法与 3.4 节相同，只是 Fe 原子应取乙种杂化，见表 1-3。这些结构单元的权重 W 可按如下公式进行计算：

$$\left. \begin{aligned}
 W^{\alpha' - \text{Fe} - \text{C}} &= W^{\gamma - \text{Fe} - \text{C}} = \frac{x_s(\text{C})x_c y_c}{x_c y_c + \sum_i x_i y_i} \\
 W^{\alpha' - \text{Fe} - \text{C} - \text{M}} &= W^{\gamma - \text{Fe} - \text{C} - \text{M}} = \frac{x_s(\text{C})x_i y_i}{x_c y_c + \sum_i x_i y_i} \\
 W^{\alpha' - \text{Fe} - \text{M}} &= W^{\gamma - \text{Fe} - \text{M}} = x(\text{M}) - W^{\alpha' - \text{Fe} - \text{C} - \text{M}}
 \end{aligned} \right\} \quad (3-4)$$

$$\text{式中, } x_c = \frac{n'_A{}^{\gamma\text{-Fe-C}}}{n'_A{}^{\gamma\text{-Fe-C}} + \sum_i^z n'_A{}^{\gamma\text{-Fe-C-M}}}; y_c = \frac{x_s(\text{C})}{x_s(\text{C}) + \sum_i^z x_i(\text{M})};$$

$$x_i = \frac{n'_A{}^{\gamma\text{-Fe-C-M}}}{n'_A{}^{\gamma\text{-Fe-C}} + \sum_i^z n'_A{}^{\gamma\text{-Fe-C-M}}}; y_i = \frac{x_i(\text{M})}{x_s(\text{C}) + \sum_i^z x_i(\text{M})}; x_s(\text{C}) \text{ 为碳的摩尔分数,}$$

下角 s 表示固溶强化; $x_i(\text{M})$ 为合金元素的摩尔分数; M 表示合金元素; z 为合金元素的种类。

在此计算选取的 45 钢化学成分及元素的摩尔分数见表 3-11。按 3.4 节的方法计算的 45 钢奥氏体各结构单元的 n'_A 值见表 3-12。

表 3-11 45 钢的化学成分及元素的摩尔分数 (%)

元素	C	Mn	Si	P	S	Cr	Ni	Fe
技术标准	0.42 ~ 0.50	0.50 ~ 0.80	0.17 ~ 0.37	≤0.03	≤0.03	≤0.30	≤0.30	余量
计算成分	0.45	0.65	0.27	0.015	0.01	0.10	0.10	余量
摩尔分数	2.05974	0.64913	0.52965	0.02658	0.01716	0.10563	0.0936	96.51854

表 3-12 45 钢奥氏体各结构单元的 n'_A 值

结构单元	n'_A	σ_N	结构单元	n'_A	σ_N
$\gamma\text{-Fe-C}$	0.96631	421	$\gamma\text{-Fe}$	0.37700	76
$\gamma\text{-Fe-C-Mn}_b$	1.17751	1908	$\gamma\text{-Fe-Mn}_a$	0.43792	2559
$\gamma\text{-Fe-C-Si}$	1.12718	1160	$\gamma\text{-Fe-Si}$	0.44960	550
$\gamma\text{-Fe-C-Cr}$	1.01517	4634	$\gamma\text{-Fe-Cr}$	0.44751	1805
$\gamma\text{-Fe-C-Ni}$	1.15847	7656	$\gamma\text{-Fe-Ni}$	0.46273	2300

用表 3-11 和表 3-12 的值计算 x_c 、 y_c 、 x_i 、 y_i 。将计算的 x_c 、 y_c 、 x_i 、 y_i 代入式 (3-4)，则可得到 45 钢马氏体各结构单元的权重 W ，计算结果汇总在表 3-13。

表 3-13 45 钢淬火马氏体各结构单元的权重值

结构单元	权重 W	结构单元	权重 W
$\alpha'\text{-Fe-C}$	1.14920	$\alpha'\text{-Fe-Mn}_a$	0.20780
$\alpha'\text{-Fe-C-Mn}_a$	0.44133	$\alpha'\text{-Fe-Si}$	0.18494
$\alpha'\text{-Fe-C-Si}$	0.34471	$\alpha'\text{-Fe-Cr}$	0.04372
$\alpha'\text{-Fe-C-Cr}$	0.06191	$\alpha'\text{-Fe-Ni}_a$	0.03098
$\alpha'\text{-Fe-C-Ni}_a$	0.06259		

3.9 淬火马氏体强度的计算

3.9.1 淬火马氏体固溶强化强度增量的计算

实验证明, α -Fe 的最低强度为 160 ~ 165MPa, 无碳马氏体的屈服强度为 284MPa, 这个值与形变强化铁素体的屈服极限很接近, 而退火铁素体的屈服强度为 98 ~ 137MPa, 所以可认为相变强化使强度提高了 147 ~ 186MPa。于是取无碳马氏体的强度 $\sigma_b^{\alpha'-Fe} = 160 + 147 = 307\text{MPa}$ 。按现有结果, 固溶强化强度等于基体强度 σ_0 与强化系数 S 及强化权重 W 乘积 $\sigma_b = \sigma_0 SW$, 可计算马氏体各种结构单元固溶强化强度的增量 $\Delta\sigma_b$, 即:

$$\Delta\sigma_b = \sigma_b^{\alpha'-Fe} (S - 1) W \quad (3-5)$$

将表 3-9 的 S 值, 表 3-13 的 W 值代入上式, 可得到 45 钢淬火马氏体各结构单元的固溶强度增量 $\Delta\sigma_b$, 计算结构汇总于表 3-14。

表 3-14 45 钢淬火后各结构单元的固溶强化强度增量

结构单元	$\Delta\sigma_b$	结构单元	$\Delta\sigma_b$
$\alpha' - \text{Fe} - \text{C}$	597.79178	$\alpha' - \text{Fe} - \text{Mn}$	14.58408
$\alpha' - \text{Fe} - \text{C} - \text{Mn}$	237.26848	$\alpha' - \text{Fe} - \text{Si}$	12.94733
$\alpha' - \text{Fe} - \text{C} - \text{Si}$	256.25864	$\alpha' - \text{Fe} - \text{Cr}$	3.23525
$\alpha' - \text{Fe} - \text{C} - \text{Cr}$	43.43944	$\alpha' - \text{Fe} - \text{Ni}$	3.09845
$\alpha' - \text{Fe} - \text{C} - \text{Ni}$	44.82409		
$\Delta\sigma_b^{\alpha'-Fe-C} = 597.79178, \sum \Delta\sigma_b^{\alpha'-Fe-C-M} = 581.79065, \sum \Delta\sigma_b^{\alpha'-Fe-M} = 33.86511$			

3.9.2 淬火马氏体界面强化强度增量的计算

界面强化的强化系数为界面的电子密度差 $\Delta\rho'$, 界面强化的强化权重为固溶强化权重, 所以各相界面的界面强化强度增量为:

$$\left. \begin{aligned} \Delta\sigma_b^{\alpha'-Fe/\alpha'-Fe-C} &= \sigma_b^{\alpha'-Fe} \cdot \Delta\rho'^{\alpha'-Fe/\alpha'-Fe-C} \cdot W^{\alpha'-Fe-C} \\ \Delta\sigma_b^{\alpha'-Fe/\alpha'-Fe-C-M} &= \sigma_b^{\alpha'-Fe} \cdot \Delta\rho'^{\alpha'-Fe/\alpha'-Fe-C-M} \cdot W^{\alpha'-Fe-C-M} \\ \Delta\sigma_b^{\alpha'-Fe/\alpha'-Fe-M} &= \sigma_b^{\alpha'-Fe} \cdot \Delta\rho'^{\alpha'-Fe/\alpha'-Fe-M} \cdot W^{\alpha'-Fe-M} \end{aligned} \right\} \quad (3-6)$$

代入表 3-10、表 3-13 的数值, 可得到 45 钢淬火后各种界面强化强度增量, 计算结果汇总在表 3-15。

表 3-15 45 钢淬火后各种界面的强化强度增量

结构单元	$\Delta\sigma_b$	结构单元	$\Delta\sigma_b$
$\alpha' - \text{Fe}/\alpha' - \text{Fe} - \text{C}$	3.46232		
$\alpha' - \text{Fe}/\alpha' - \text{Fe} - \text{C} - \text{Mn}_s$	1.13359	$\alpha' - \text{Fe}/\alpha' - \text{Fe} - \text{Mn}_s$	4.78235
$\alpha' - \text{Fe}/\alpha' - \text{Fe} - \text{C} - \text{Si}$	0.92678	$\alpha' - \text{Fe}/\alpha' - \text{Fe} - \text{Si}$	3.17764
$\alpha' - \text{Fe}/\alpha' - \text{Fe} - \text{C} - \text{Cr}$	0.16351	$\alpha' - \text{Fe}/\alpha' - \text{Fe} - \text{Cr}$	0.70897
$\alpha' - \text{Fe}/\alpha' - \text{Fe} - \text{C} - \text{Ni}_s$	0.11833	$\alpha' - \text{Fe}/\alpha' - \text{Fe} - \text{Ni}_s$	1.28753
$\Delta\sigma_b^{\alpha' - \text{Fe}/\alpha' - \text{Fe} - \text{C}} = 3.46232$, $\sum \Delta\sigma_b^{\alpha' - \text{Fe}/\alpha' - \text{Fe} - \text{C} - \text{M}} = 2.34221$, $\sum \Delta\sigma_b^{\alpha' - \text{Fe}/\alpha' - \text{Fe} - \text{M}} = 9.95649$			

3.9.3 淬火马氏体的强度计算

淬火马氏体的强度应为无碳马氏体的强度与各种强化机制下的强度增量之和, 即:

$$\begin{aligned} \sigma_b = & \sigma_b^{\alpha' - \text{Fe}} \times 96.51854\% + \Delta\sigma_b^{\alpha' - \text{Fe} - \text{C}} + \sum \Delta\sigma_b^{\alpha' - \text{Fe} - \text{C} - \text{M}} + \\ & \sum \Delta\sigma_b^{\alpha' - \text{Fe} - \text{M}} + \Delta\sigma_b^{\alpha' - \text{Fe}/\alpha' - \text{Fe} - \text{C}} + \sum \Delta\sigma_b^{\alpha' - \text{Fe}/\alpha' - \text{Fe} - \text{C} - \text{M}} + \sum \Delta\sigma_b^{\alpha' - \text{Fe}/\alpha' - \text{Fe} - \text{M}} \end{aligned} \quad (3-7)$$

式中, M = Mn、Si、Cr、Ni。

代入上面数值, 则有:

$$\begin{aligned} \sigma_b = & 307 \times 96.51854\% + 597.79179 + \\ & 581.79065 + 33.86511 + 3.46232 + 2.34221 + 9.95649 = 1526.52048 \text{ MPa} \end{aligned}$$

3.10 淬火马氏体伸长率的计算

3.10.1 无碳马氏体的伸长率

实验测定, $\alpha - \text{Fe}$ 的最大强度可达 275MPa, 无碳马氏体比 $\alpha - \text{Fe}$ 的强度提高了 147 ~ 186MPa。取强度增加最大值计算, 无碳马氏体的强度比 $\alpha - \text{Fe}$ 提高 $[(275 + 186) / 160] \times 2.88125$ 倍 (160MPa 为 $\alpha - \text{Fe}$ 最小强度)。 $\alpha - \text{Fe}$ 的伸长率为 30% ~ 50%, 当考虑伸长率 δ 与强度成反比时, $\alpha - \text{Fe}$ 的伸长率应降低至 $(30/2.88125) \times 10.41215\%$ 。这个值可近似认为是无碳马氏体的伸长率, 用 $\delta^{\alpha' - \text{Fe}}$ 表示。

3.10.2 淬火马氏体固溶强化伸长率的降低量

马氏体固溶强化伸长率的降低量 $\Delta\delta$ 可表示为:

$$\Delta\delta = \delta^{\alpha' - \text{Fe}} \left(\frac{1}{S} - 1 \right) W \quad (3-8)$$

式中, S 、 W 意义与前面相同。

将表 3-9 的 S 及表 3-13 的 W 值代入上式, 可得到 45 钢淬火后各结构单元固溶强化伸长率的降低量 $\Delta\delta$, 计算结果汇总在表 3-16。

表 3-16 45 钢淬火后马氏体各结构单元伸长率的降低量

结构单元	$\Delta\delta/\%$	结构单元	$\Delta\delta/\%$
$\alpha' - \text{Fe} - \text{C}$	7.52471		
$\alpha' - \text{Fe} - \text{C} - \text{Mn}_s$	2.92495	$\alpha' - \text{Fe} - \text{Mn}_s$	0.40259
$\alpha' - \text{Fe} - \text{C} - \text{Si}$	2.54017	$\alpha' - \text{Fe} - \text{Si}$	0.35758
$\alpha' - \text{Fe} - \text{C} - \text{Cr}$	0.44842	$\alpha' - \text{Fe} - \text{Cr}$	0.08841
$\alpha' - \text{Fe} - \text{C} - \text{Ni}_s$	0.45615	$\alpha' - \text{Fe} - \text{Ni}_s$	0.07926

$$\Delta\delta^{\alpha' - \text{Fe} - \text{C}} = -7.52471, \quad \sum \Delta\delta^{\alpha' - \text{Fe} - \text{C} - \text{M}} = -6.36969, \quad \sum \Delta\delta^{\alpha' - \text{Fe} - \text{M}} = -0.92784$$

3.10.3 淬火马氏体界面强化伸长率的降低量

马氏体界面强化伸长率的降低量可表示为:

$$\left. \begin{aligned} \Delta\delta^{\alpha' - \text{Fe}/\alpha' - \text{Fe} - \text{C}} &= \delta^{\alpha' - \text{Fe}} \cdot \Delta\rho^{\alpha' - \text{Fe}/\alpha' - \text{Fe} - \text{C}} \cdot W^{\alpha' - \text{Fe} - \text{C}} \\ \Delta\delta^{\alpha' - \text{Fe}/\alpha' - \text{Fe} - \text{C} - \text{M}} &= \delta^{\alpha' - \text{Fe}} \cdot \Delta\rho^{\alpha' - \text{Fe}/\alpha' - \text{Fe} - \text{C} - \text{M}} \cdot W^{\alpha' - \text{Fe} - \text{C} - \text{M}} \\ \Delta\delta^{\alpha' - \text{Fe}/\alpha' - \text{Fe} - \text{M}} &= \delta^{\alpha' - \text{Fe}} \cdot \Delta\rho^{\alpha' - \text{Fe}/\alpha' - \text{Fe} - \text{M}} \cdot W^{\alpha' - \text{Fe} - \text{M}} \end{aligned} \right\} (3-9)$$

代入表 3-10、表 3-13 中的 $\Delta\rho'$ 、 W 值, 可得到 45 钢淬火后各种界面强化产生的伸长率降低量, 结果汇总在表 3-17 中。

表 3-17 45 钢淬火后的各种界面强化产生的伸长率降低量

结构单元	$\Delta\delta/\%$	结构单元	$\Delta\delta/\%$
$\alpha' - \text{Fe}/\alpha' - \text{Fe} - \text{C}$	0.11743		
$\alpha' - \text{Fe}/\alpha' - \text{Fe} - \text{C} - \text{Mn}_s$	0.03845	$\alpha' - \text{Fe}/\alpha' - \text{Fe} - \text{Mn}_s$	0.16220
$\alpha' - \text{Fe}/\alpha' - \text{Fe} - \text{C} - \text{Si}$	0.03143	$\alpha' - \text{Fe}/\alpha' - \text{Fe} - \text{Si}$	0.10777
$\alpha' - \text{Fe}/\alpha' - \text{Fe} - \text{C} - \text{Cr}$	0.00555	$\alpha' - \text{Fe}/\alpha' - \text{Fe} - \text{Cr}$	0.02405
$\alpha' - \text{Fe}/\alpha' - \text{Fe} - \text{C} - \text{Ni}_s$	0.00401	$\alpha' - \text{Fe}/\alpha' - \text{Fe} - \text{Ni}_s$	0.04367

$$\Delta\delta^{\alpha' - \text{Fe}/\alpha' - \text{Fe} - \text{C}} = -0.11743, \quad \sum \Delta\delta^{\alpha' - \text{Fe}/\alpha' - \text{Fe} - \text{C} - \text{M}} = -0.07944, \quad \sum \Delta\delta^{\alpha' - \text{Fe}/\alpha' - \text{Fe} - \text{M}} = -0.33769$$

3.10.4 淬火马氏体伸长率的计算

马氏体的伸长率 δ 应为 $\alpha - \text{Fe}$ 的最小伸长率与无碳马氏体的伸长率 $\delta_{\alpha'}^{\alpha - \text{Fe}}$ 及各种强化机制下伸长率变化量的代数和, 即:

$$\begin{aligned} \delta\% &= \delta^{\alpha' - \text{Fe}} \times 96.51854\% - \delta_{\text{M}}^{\alpha' - \text{Fe}} + \Delta\delta^{\alpha' - \text{Fe} - \text{C}} + \sum \Delta\delta^{\alpha' - \text{Fe} - \text{C} - \text{M}} + \sum \Delta\delta^{\alpha' - \text{Fe} - \text{M}} + \\ &\quad \Delta\delta^{\alpha' - \text{Fe}/\alpha' - \text{Fe} - \text{C}} + \sum \Delta\delta^{\alpha' - \text{Fe}/\alpha' - \text{Fe} - \text{C} - \text{M}} + \sum \Delta\delta^{\alpha' - \text{Fe}/\alpha' - \text{Fe} - \text{M}} \\ &= 30 \times 96.51854\% - 10.41215 - 7.52471 - 6.36969 - 0.92784 - \\ &\quad 0.11743 - 0.07944 - 0.33769 = 3.18661\% \end{aligned} \quad (3-10)$$

3.11 淬火马氏体冲击功的计算

$\alpha - \text{Fe}$ 的冲击功为 130 ~ 200J, 与淬火马氏体的伸长率处理方法相似, 无碳马氏体的冲击功降低至 $A_{\text{K}}^{\alpha' - \text{Fe}} = 130/2.88125 = 45.11931\text{J}$ 。

3.11.1 固溶强化产生的冲击功降低量 ΔA_{K}

依据文献 [4, 16 ~ 23], 固溶强化产生的冲击功的降低量为:

$$\Delta A_{\text{K}} = A_{\text{K}}^{\alpha' - \text{Fe}} \left(\frac{1}{S} - 1 \right) W \quad (3-11)$$

式中, S 、 W 意义与前面相同。代入表 3-9 及表 3-13 的 S 、 W 值可得到 45 钢淬火后固溶强化产生的冲击功降低量, 计算结果汇总在表 3-18。

表 3-18 45 钢淬火后固溶强化产生的冲击功降低量

结构单元	$\Delta A_{\text{K}}/\text{J}$	结构单元	$\Delta A_{\text{K}}/\text{J}$
$\alpha' - \text{Fe} - \text{C}$	32.60708		
$\alpha' - \text{Fe} - \text{C} - \text{Mn}_s$	12.67478	$\alpha' - \text{Fe} - \text{Mn}_s$	1.74457
$\alpha' - \text{Fe} - \text{C} - \text{Si}$	11.00740	$\alpha' - \text{Fe} - \text{Si}$	1.54950
$\alpha' - \text{Fe} - \text{C} - \text{Cr}$	1.94314	$\alpha' - \text{Fe} - \text{Cr}$	0.38313
$\alpha' - \text{Fe} - \text{C} - \text{Ni}_s$	1.97666	$\alpha' - \text{Fe} - \text{Ni}_s$	0.34348
$\Delta A_{\text{K}}^{\alpha' - \text{Fe} - \text{C}} = -32.60708$, $\sum \Delta A_{\text{K}}^{\alpha' - \text{Fe} - \text{C} - \text{M}} = -27.60198$, $\sum \Delta A_{\text{K}}^{\alpha' - \text{Fe} - \text{M}} = -4.02068$			

3.11.2 界面强化产生的冲击功降低量

界面强化产生的冲击功降低量可表示为:

$$\left. \begin{aligned} \Delta A_K^{\alpha' - \text{Fe}/\alpha' - \text{Fe} - \text{C}} &= A_K^{\alpha' - \text{Fe}} \cdot \Delta \rho^{\alpha' - \text{Fe}/\alpha' - \text{Fe} - \text{C}} \cdot W^{\alpha' - \text{Fe} - \text{C}} \\ \Delta A_K^{\alpha' - \text{Fe}/\alpha' - \text{Fe} - \text{C} - \text{M}} &= A_K^{\alpha' - \text{Fe}} \cdot \Delta \rho^{\alpha' - \text{Fe}/\alpha' - \text{Fe} - \text{C} - \text{M}} \cdot W^{\alpha' - \text{Fe} - \text{C} - \text{M}} \\ \Delta A_K^{\alpha' - \text{Fe}/\alpha' - \text{Fe} - \text{M}} &= A_K^{\alpha' - \text{Fe}} \cdot \Delta \rho^{\alpha' - \text{Fe}/\alpha' - \text{Fe} - \text{M}} \cdot W^{\alpha' - \text{Fe} - \text{M}} \end{aligned} \right\} (3-12)$$

式中, $\Delta \rho'$ 、 W 的意义与前面相同, 代入表 3-10 及表 3-13 的 $\Delta \rho'$ 、 W 数值, 可得 45 钢淬火各种界面强化产生的冲击功降低量, 计算结果汇总在表 3-19 中。

表 3-19 45 钢淬火后各种界面强化产生的冲击功降低量

结构单元	$\Delta A_K/\text{J}$	结构单元	$\Delta A_K/\text{J}$
$\alpha' - \text{Fe}/\alpha' - \text{Fe} - \text{C}$	0.50885		
$\alpha' - \text{Fe}/\alpha' - \text{Fe} - \text{C} - \text{Mn}_s$	0.16660	$\alpha' - \text{Fe}/\alpha' - \text{Fe} - \text{Mn}_s$	0.70285
$\alpha' - \text{Fe}/\alpha' - \text{Fe} - \text{C} - \text{Si}$	0.13621	$\alpha' - \text{Fe}/\alpha' - \text{Fe} - \text{Si}$	0.46701
$\alpha' - \text{Fe}/\alpha' - \text{Fe} - \text{C} - \text{Cr}$	0.02403	$\alpha' - \text{Fe}/\alpha' - \text{Fe} - \text{Cr}$	0.10420
$\alpha' - \text{Fe}/\alpha' - \text{Fe} - \text{C} - \text{Ni}_s$	0.01739	$\alpha' - \text{Fe}/\alpha' - \text{Fe} - \text{Ni}_s$	0.18923

$$\Delta A_K^{\alpha' - \text{Fe}/\alpha' - \text{Fe} - \text{C}} = -0.50885, \quad \Sigma \Delta A_K^{\alpha' - \text{Fe}/\alpha' - \text{Fe} - \text{C} - \text{M}} = -0.34423, \quad \Sigma \Delta A_K^{\alpha' - \text{Fe}/\alpha' - \text{Fe} - \text{M}} = -1.46329$$

3.11.3 原子状态组数 σ_N 引起的冲击功改变

$\alpha - \text{Fe}$ 的冲击功为 130 ~ 200J, 无碳马氏体的冲击功为 45.11931J, σ_N 是与结构有关的量, 淬火时 σ_N 的影响系数 $K = 45.11931/67 = 0.67342$, 对 $\alpha' - \text{Fe} - \text{M}$ 结构单元则有:

$$\Delta A_K^{\alpha' - \text{Fe} - \text{Mn}} = K \cdot \frac{\sigma_N^{\alpha' - \text{Fe} - \text{Mn}}}{\sigma_N^{\alpha' - \text{Fe}}} \cdot W^{\alpha' - \text{Fe} - \text{Mn}} = 0.67342 \times \frac{1515}{67} \times 0.20780 = 3.16424\text{J}$$

$$\Delta A_K^{\alpha' - \text{Fe} - \text{Si}} = K \cdot \frac{\sigma_N^{\alpha' - \text{Fe} - \text{Si}}}{\sigma_N^{\alpha' - \text{Fe}}} \cdot W^{\alpha' - \text{Fe} - \text{Si}} = 0.67342 \times \frac{610}{67} \times 0.18494 = 1.13389\text{J}$$

$$\Delta A_K^{\alpha' - \text{Fe} - \text{Cr}} = K \cdot \frac{\sigma_N^{\alpha' - \text{Fe} - \text{Cr}}}{\sigma_N^{\alpha' - \text{Fe}}} \cdot W^{\alpha' - \text{Fe} - \text{Cr}} = 0.67342 \times \frac{1778}{67} \times 0.04372 = 0.78131\text{J}$$

$$\Delta A_K^{\alpha' - \text{Fe} - \text{Ni}} = K \cdot \frac{\sigma_N^{\alpha' - \text{Fe} - \text{Ni}}}{\sigma_N^{\alpha' - \text{Fe}}} \cdot W^{\alpha' - \text{Fe} - \text{Ni}} = 0.67342 \times \frac{1959}{67} \times 0.03098 = 0.61000\text{J}$$

$$\Sigma \Delta A_{K\sigma}^{\alpha' - \text{Fe} - \text{M}} = 5.68944\text{J}$$

3.11.4 淬火马氏体冲击功的计算

淬火马氏体的冲击功为基体 α -Fe 的最小冲击功与无碳马氏体的冲击功及各种强化机制下冲击功改变量的代数和, 即:

$$\begin{aligned}
 A_K &= A_K^{\alpha-Fe} \times 96.51854\% - A_{KM}^{\alpha'-Fe} + \Delta A_K^{\alpha'-Fe-C} + \sum \Delta A_K^{\alpha'-Fe-C-M} + \sum \Delta A_K^{\alpha'-Fe-M} + \\
 &\quad \Delta A_K^{\alpha'-Fe/\alpha'-Fe-C} + \sum \Delta A_K^{\alpha'-Fe/\alpha'-Fe-C-M} + \sum \Delta A_K^{\alpha'-Fe/\alpha'-Fe-M} + \sum \Delta A_{K_{Gr}}^{\alpha'-Fe-M} \\
 &= 130 \times 96.51854\% - 45.11931 - 32.60708 - 27.60198 - 4.02068 - \\
 &\quad 0.50885 - 0.34423 - 1.46329 + 5.68944 = 19.49812J
 \end{aligned}$$

3.12 45 钢淬火马氏体力学性能

45 钢淬火后力学性能为 $\sigma_b = 1525.52048\text{MPa}$; $\delta = 3.18661\%$; $A_K = 19.49812J$ 。图 3-6 所示为 45 钢淬火回火曲线, 图中虽无淬火马氏体的力学性能, 但将图中的曲线外延, 能见外延值与计算值基本相符合。但更重要的是, 45 钢低、中、高温回火力学性能的计算是以淬火的力学性能为基值, 后面的计算将证明本章的计算值是准确的。

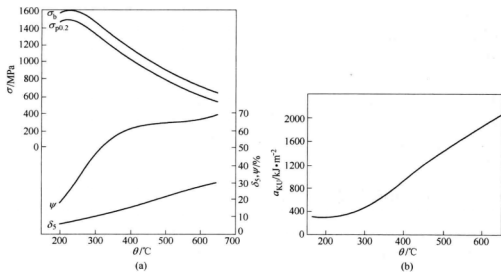


图 3-6 45 钢不同回火温度的力学性能 (850 $^\circ\text{C}$, 水淬 + 回火)

(a) 回火温度对拉伸性能的影响; (b) 回火温度对冲击韧性的影响

4 低温回火组织特征相的电子结构及力学性能的理论计算

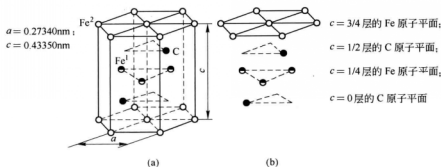
为研究回火马氏体力学性能的理论计算,第3章已经计算了45钢淬火马氏体的电子结构及力学性能。淬火马氏体低温回火时,马氏体 α' 转变为回火马氏体M'可用下式表示之: $\alpha' \rightarrow M'[\alpha \text{ 相(约 } 0.25\% \text{ C)} + \varepsilon - \text{Fe}_3\text{C}]$ 。淬火马氏体 α' 的分解,使组织中增加了新的特征相 $\varepsilon - \text{Fe}_3\text{C}$ 和新的相界面 $\alpha - \text{Fe} - \text{C}_{(110)}/\varepsilon - \text{Fe}_3\text{C}_{(0001)}$,并产生了相应 α' 相碳含量的降低和力学性能的改变。回火马氏体中的 α 相,结构上与淬火马氏体 α' 的一样,因此电子结构计算与 α' 相同。 $\varepsilon - \text{Fe}_3\text{C}$ 与基体 α' 相保持共格关系,位相关系为 $(011)_{\alpha'} // (0001)_{\varepsilon - \text{Fe}_3\text{C}}$ 、 $[101]_{\alpha'} // [10\bar{1}1]_{\varepsilon - \text{Fe}_3\text{C}}$ 。回火马氏体中的结构单元除 $\varepsilon - \text{Fe}_3\text{C}$ 外,其余皆与淬火马氏体相同。本书计算仍选用45钢。低温回火时,淬火马氏体中的 $\alpha' - \text{Fe}$ 、 $\alpha' - \text{Fe} - \text{M}$ (M为Mn、Si、Cr、Ni)结构单元不发生相转变,共价键能 E'_A 较小的 $\alpha' - \text{Fe} - \text{C}$ 结构单元将首先分解为碳含量为0.25%的 $\alpha - \text{Fe} - \text{C}$ 结构单元和 $\varepsilon - \text{Fe}_3\text{C}$ 。 $\alpha' - \text{Fe} - \text{C} - \text{M}$ (M为Mn、Si、Cr、Ni)结构单元能否分解为回火马氏体需视最强键键能 E'_A 大小而定。因此本书除了计算 $\varepsilon - \text{Fe}_3\text{C}$ 的电子结构外,还需要计算 $\alpha' - \text{Fe} - \text{C}$ 、 $\alpha' - \text{Fe} - \text{C} - \text{M}$ 晶胞最强键的共价键能 E'_A ,回火马氏体的强化系数、强化权重,最后以第3章计算得到的马氏体的力学性能为基值,计算回火马氏体的力学性能。

4.1 $\varepsilon - \text{Fe}_3\text{C}$ 相电子结构的计算

淬火马氏体回火时,马氏体中的相变为 α' 中键能 E'_A 较小的结构单元分解为 α 相(约0.25% C) + $\varepsilon - \text{Fe}_3\text{C}$,其余相的结构不发生变化,它们的电子结构与淬火马氏体相同,本书将直接引用。

4.1.1 $\varepsilon - \text{Fe}_3\text{C}$ 最强共价键共价电子对数 n_A 及原子状态组数 σ_N 的计算

$\varepsilon - \text{Fe}_3\text{C}$ 的电子结构很多学者都进行过计算,但由于本书计算统计值的需要,必要的计算结果还需要给出。图4-1所示为部分研究者给出的计算模型,表4-1中汇总了共价键名称 $D_{(n\alpha)}^{u-v}$,实验键距 $\bar{D}_{n\alpha}^{u-v}$,等同键数 I_α 。

图 4-1 ε -Fe₃C 晶胞价电子结构计算模型(a) ε -Fe₃C 晶胞; (b) 沿 c 方向上不同原子面上的原子排布表 4-1 ε -Fe₃C 晶胞中的 D_{na}^{u-v} 、 \bar{D}_{na}^{u-v} 、 I_α

成键原子	D_{na}^{u-v}	$\bar{D}_{na}^{u-v}/\text{nm}$	I_α
$c=0$ 层的 C 原子与 $c=1/4$ 层的 Fe ¹ 原子	$D_{nA}^{C-Fe^1}$	$\bar{D}_{nA}^{C-Fe^1} = \left[\left(\frac{2}{3} \times \frac{\sqrt{3}}{2}a \right)^2 + \left(\frac{c}{4} \right)^2 \right]^{\frac{1}{2}} = 0.19147$	$I_A = 2 \times 6 \times 2 = 24$
$c=1/4$ 层的 Fe ¹ 原子与 $c=3/4$ 层较近的 Fe ² 原子	$D_{nB}^{Fe^1-Fe^2}$	$\bar{D}_{nB}^{Fe^1-Fe^2} = \left[\left(\frac{2}{3} \times \frac{\sqrt{3}}{2}a \right)^2 + \left(\frac{c}{2} \right)^2 \right]^{\frac{1}{2}} = 0.26814$	$I_B = 6 \times 6 \times 1 = 36$
$c=1/4$ 或 $c=3/4$ 层的 Fe 原子	$D_{nC}^{Fe^1-Fe^1}$ 或 $D_{nC}^{Fe^2-Fe^2}$	$\bar{D}_{nC}^{Fe^1-Fe^1} = a = 0.27340$	$I_C = 6 \times 6 \times 1 = 36$
$c=0$ 层的 C 原子与 $c=1/4$ 层较远的 Fe ¹ 原子	$D_{nD}^{C-Fe^1}$	$\bar{D}_{nD}^{C-Fe^1} = \left[\left(\frac{4}{3} \times \frac{\sqrt{3}}{2}a \right)^2 + \left(\frac{c}{4} \right)^2 \right]^{\frac{1}{2}} = 0.33378$	$I_D = 2 \times 6 \times 2 = 24$
$c=0$ 层的 C 原子与 $c=1/2$ 层的 C 原子	D_{nE}^{C-C}	$\bar{D}_{nE}^{C-C} = \left[a^2 + \left(\frac{c}{2} \right)^2 \right]^{\frac{1}{2}} = 0.34890$	$I_E = 2 \times 3 \times 1 = 6$
$c=0$ 层的 C 原子与 $c=3/4$ 层的 Fe ² 原子	$D_{nF}^{C-Fe^2}$	$\bar{D}_{nF}^{C-Fe^2} = \left[\left(\frac{2}{3} \times \frac{\sqrt{3}}{2}a \right)^2 + \left(\frac{3c}{4} \right)^2 \right]^{\frac{1}{2}} = 0.36142$	$I_F = 2 \times 6 \times 2 = 24$
$c=1/4$ 层的 Fe ¹ 原子与 $c=3/4$ 层的较远 Fe ² 原子	$D_{nG}^{Fe^1-Fe^2}$	$\bar{D}_{nG}^{Fe^1-Fe^2} = \left[\left(\frac{4}{3} \times \frac{\sqrt{3}}{2}a \right)^2 + \left(\frac{c}{2} \right)^2 \right]^{\frac{1}{2}} = 0.38294$	$I_G = 6 \times 6 \times 1 = 36$
沿 c 方向相距为 c 的两个 Fe ² 原子	$D_{nH}^{Fe^2-Fe^2}$	$\bar{D}_{nH}^{Fe^2-Fe^2} = c = 0.43350$	$I_H = 6 \times 2 \times 1 = 12$
$c=0$ 层的 C 原子与 $c=1/4$ 层较远的 Fe ¹ 原子	$D_{nI}^{C-Fe^1}$	$\bar{D}_{nI}^{C-Fe^1} = \left[\left(\frac{3}{2}a \right)^2 + \left(\frac{1}{3} \times \frac{\sqrt{3}}{2}a \right)^2 + \left(\frac{c}{4} \right)^2 \right]^{\frac{1}{2}} = 0.43146$	$I_I = 2 \times 6 \times 2 = 24$

n_A 的计算需要用键距差法 (BLD) 解键距方程, 由表 4-1 可列出 $\varepsilon - \text{Fe}_3\text{C}$ 晶胞的键距方程为:

$$\left. \begin{aligned} \overline{D}_{nA}^{C-\text{Fe}^I} &= R_C(I) + R_{\text{Fe}}(I) - \beta \lg n_A \\ \overline{D}_{nB}^{\text{Fe}^I - \text{Fe}^2} &= 2R_{\text{Fe}}(I) - \beta \lg n_B \\ \overline{D}_{nC}^{\text{Fe}^I - \text{Fe}^2} &= 2R_{\text{Fe}}(I) - \beta \lg n_C \\ \overline{D}_{nD}^{C-\text{Fe}^I} &= R_C(I) + R_{\text{Fe}}(I) - \beta \lg n_D \\ \overline{D}_{nE}^{C-\text{C}} &= 2R_C(I) - \beta \lg n_E \\ \overline{D}_{nF}^{C-\text{Fe}^2} &= R_C(I) + R_{\text{Fe}}(I) - \beta \lg n_F \\ \overline{D}_{nG}^{\text{Fe}^I - \text{Fe}^2} &= 2R_{\text{Fe}}(I) - \beta \lg n_G \\ \overline{D}_{nH}^{\text{Fe}^2 - \text{Fe}^2} &= 2R_{\text{Fe}}(I) - \beta \lg n_H \\ \overline{D}_{nI}^{C-\text{Fe}^I} &= R_C(I) + R_{\text{Fe}}(I) - \beta \lg n_I \end{aligned} \right\} \quad (4-1)$$

将式 (4-1) 做键距差 (BLD) 处理, 即用 $\overline{D}_{nA} - \overline{D}_{n\alpha'}$, $\alpha' = B, C, \dots, I$ 则有:

$$\left. \begin{aligned} \overline{D}_{nA}^{C-\text{Fe}} - \overline{D}_{nB}^{\text{Fe}-\text{Fe}} &= R_C(I) + R_{\text{Fe}}(I) - \beta \lg n_A - 2R_{\text{Fe}}(I) + \beta \lg n_B \\ \lg r_B &= \lg \frac{n_B}{n_A} = (\overline{D}_{nA}^{C-\text{Fe}} - \overline{D}_{nB}^{\text{Fe}-\text{Fe}}) / \beta + [R_{\text{Fe}}(I) - R_C(I)] / \beta \\ \overline{D}_{nA}^{C-\text{Fe}} - \overline{D}_{nC}^{\text{Fe}-\text{Fe}} &= R_C(I) + R_{\text{Fe}}(I) - \beta \lg n_A - 2R_{\text{Fe}}(I) + \beta \lg n_C \\ \lg r_C &= \lg \frac{n_C}{n_A} = (\overline{D}_{nA}^{C-\text{Fe}} - \overline{D}_{nC}^{\text{Fe}-\text{Fe}}) / \beta + [R_{\text{Fe}}(I) - R_C(I)] / \beta \\ &\vdots \\ \overline{D}_{nA}^{C-\text{Fe}} - \overline{D}_{nI}^{\text{Fe}-\text{Fe}} &= R_C(I) + R_{\text{Fe}}(I) - \beta \lg n_A - R_C(I) - R_{\text{Fe}}(I) + \beta \lg n_I \\ \lg r_I &= \lg \frac{n_I}{n_A} = (\overline{D}_{nA}^{C-\text{Fe}} - \overline{D}_{nI}^{\text{Fe}-\text{Fe}}) / \beta \end{aligned} \right\} \quad (4-2)$$

从而有:

$$r_{\alpha'} = \frac{n_{\alpha'}}{n_A} \quad (\alpha' = B, C, \dots, I)$$

$\varepsilon - \text{Fe}_3\text{C}$ 晶胞中 C、Fe 原子的共价电子 n_e 的总和 Σn_e 应当与分配在晶胞各个共价键上的共价电子总和 $\Sigma I_{\alpha} n_{\alpha}$ 相等。 $\varepsilon - \text{Fe}_3\text{C}$ 晶胞中有两个 C 原子, 6 个 Fe 原子, $\Sigma n_e = 2n_e^C + 6n_e^{\text{Fe}}$, 依据表 4-1, $\Sigma I_{\alpha} n_{\alpha} = n_A(I_A + I_B r_B + \dots + I_I r_I) = n_A \Sigma I_{\alpha} r_{\alpha'}$, 于是有:

$$n_A = \frac{\sum n_c}{\sum I_\alpha r_\alpha} \quad (4-3)$$

式 (4-3) 中 n_c^C 、 n_c^{Fe} 可在 C 和 Fe 原子的双态杂化表 (见表 1-2、表 2-3) 查得, I_α 可在表 4-1 中查得, $r_{\alpha'}$ ($\alpha' = B, C, \dots, I$) 在式 (4-2) 计算中得出, $\bar{D}_{n\alpha}^{u-v}$ 为已知, C、Fe 的单键半径 $R(I)$ 可在表 1-2、表 2-3 中查得, $\beta = 0.07100$, 所以 n_A 可求, n_α 也可求。

由表 1-2、表 2-3 可知, C 原子有 6 个杂阶, Fe 原子有 18 个杂阶, 每个杂阶上的 $R(I)$ 、 n_c 都应代入相应的式 (4-1) ~ 式 (4-3) 中, 有 $6 \times 18 = 108$ 组 C、Fe 原子组态在公式中运行, 因此得到的 n_A 及 n_α 都是多值。文献 [7, 8] 认为, 108 种原子组态中, 只有理论键距 $D_{n\alpha}$ 与实验键距 $\bar{D}_{n\alpha}$ 之差:

$$\Delta D_{n\alpha} = |\bar{D}_{n\alpha} - D_{n\alpha}| < 0.005 \text{ nm} \quad (4-4)$$

的原子组态才是 ϵ -Fe₃C 中原子可能存在的状态。

经过计算, 满足式 (4-4) 的原子状态组数 σ_N 为 15 组。其中任意一种组态如 C 原子为 6 阶, Fe 原子为 11 阶的原子组态下, ϵ -Fe₃C 的电子结构参数 n_α 、 $\bar{D}_{n\alpha}$ 见表 4-2。

表 4-2 ϵ -Fe₃C 的电子结构

点阵参数		$a = 0.27340 \text{ nm}, c = 0.43350 \text{ nm}$			
原子状态参数		C $\sigma: 6$ 杂阶 $R(I): 0.07630$ $n_c: 4.00000$		Fe $\sigma: 11$ 杂阶 $R(I): 0.10752$ $n_c: 4.20740$	
键 名	I_α	$\bar{D}_{n\alpha}^{u-v}/\text{nm}$	$D_{n\alpha}^{u-v}/\text{nm}$	n_α	$\Delta D_{n\alpha}/\text{nm}$
$D_{(nH)}^{C-Fe1}$	24	0.19147	0.18934	0.83597	0.00213
$D_{(nB)}^{Fe1-Fe2}$	36	0.26814	0.26601	0.19148	0.00213
$D_{(nC)}^{Fe1-Fe1}$	36	0.27340	0.27127	0.16143	0.00213
$D_{(nD)}^{C-Fe1}$	24	0.33378	0.33165	0.00828	0.00213
$D_{(nE)}^{C-C}$	6	0.34890	0.34677	0.00184	0.00213
$D_{(nF)}^{C-Fe2}$	24	0.36142	0.35929	0.00338	0.00213
$D_{(nG)}^{Fe1-Fe2}$	36	0.38294	0.38082	0.00463	0.00213
$D_{(nH)}^{Fe2-Fe2}$	12	0.43350	0.43137	0.00090	0.00213
$D_{(nI)}^{C-Fe1}$	24	0.43146	0.42933	0.00035	0.00213
$\beta = 0.07100, \sum n_c = 33.24440, \sum I_\alpha r_\alpha = 39.76740, \sigma_N = 15$					

4.1.2 ε -Fe₃C 最强共价键电子对数统计值 n'_A 的计算

n'_A 的表达式 $n'_A = \sum_{i=1}^{\sigma_N} n_{Ai} C_i$ 中, n_{Ai} 为 ε -Fe₃C 任意一种原子组态下的 n_A 值,

$C_i = \frac{1}{\sigma_N}$, n_{Ai} 即上面计算的 n_A , σ_N 即 ε -Fe₃C 中可能存在的原子组态数, 将上面的计算代入 n'_A 的计算公式, 可得 ε -Fe₃C 晶胞最强键共价电子数的统计值为 $n'_A = 0.77340$ 。

4.2 α -Fe-C_{(110)"/ ε -Fe₃C₍₀₀₀₁₎ 相界面电子密度差 $\Delta\rho$ 及统计值 $\Delta\rho'$ 的计算}

欲计算相界面的电子密度差 $\Delta\rho$ 的统计值 $\Delta\rho'$ 应首先计算相界面的电子密度差 $\Delta\rho$, ε -Fe₃C 和母相 α -Fe-C 相界面的电子密度差 $\Delta\rho$ 可表示为:

$$\Delta\rho_{(110)/(0001)}^{\alpha\text{-Fe-C}/\varepsilon\text{-Fe}_3\text{C}} = \frac{|\rho_{(110)}^{\alpha\text{-Fe-C}} - \rho_{(0001)}^{\varepsilon\text{-Fe}_3\text{C}}|}{\frac{1}{2}(\rho_{(110)}^{\alpha\text{-Fe-C}} + \rho_{(0001)}^{\varepsilon\text{-Fe}_3\text{C}})} \times 100\% \quad (4-5)$$

4.2.1 ε -Fe₃C 晶胞 (0001) 晶面电子密度 $\rho_{(0001)}^{\varepsilon\text{-Fe}_3\text{C}}$ 的计算

参考图 4-1 可知, ε -Fe₃C 晶胞 (0001) 面上只有 Fe² 原子形成的 $D_{nC}^{\text{Fe}^{2+}-\text{Fe}^{2+}}$ 共价键, 这正是表 4-1 中的 $D_{nC}^{\text{Fe}^{2+}-\text{Fe}^{2+}}$ 共价键, 键上的共价电子对数 n_e 已经计算, 等效键 $I_A = 3 \times 6 \times 1 = 18$ 。(0001) 晶面的面积 $S_{(0001)}^{\varepsilon\text{-Fe}_3\text{C}} = 6 \times \frac{1}{2}a \times \frac{\sqrt{3}}{2}a = 0.19420$, 参考表 4-2 可知, ε -Fe₃C 在表 4-2 给出的原子组态下, 晶面上的共价电子总数为 $\sum n_{c(0001)}^{\varepsilon\text{-Fe}_3\text{C}} = n_A I_A = 0.16143 \times 18 = 2.90574$, 所以 $\rho_{(0001)}^{\varepsilon\text{-Fe}_3\text{C}} = \frac{\sum n_{c(0001)}^{\varepsilon\text{-Fe}_3\text{C}}}{S_{(0001)}^{\varepsilon\text{-Fe}_3\text{C}}} = \frac{2.90574}{0.19420} = 14.96262$, 即 ε -Fe₃C 中 C 原子处在第 6 阶, Fe 原子处在第 11 阶时, ε -Fe₃C 的晶胞 (0001) 晶面的电子密度为 14.96262。

4.2.2 α -Fe-C 晶胞 (110) 晶面的电子密度 $\rho_{(110)}^{\alpha\text{-Fe-C}}$ 的计算

第 1 章已经计算了含 0.45% C 的 α -Fe-C 晶胞的电子结构, α -Fe-C 原子共有 10629 种原子组态, 其中 C 原子处在第 6 阶, Fe₁、Fe₂、Fe₃ 原子分别处在第 11 阶、第 10 阶和第 9 阶。键距 $\bar{D}_{\alpha\alpha}^{0-\vee}$ 、键上的共价电子对数 n_α 见表 4-3。

表 4-3 $\alpha\text{-Fe}-\text{C}$ 界面中原子可能的一种组态 (0.45% C)

点阵参数	$a_0 = 0.28664\text{nm}$, $a_c = 0.26957\text{nm}$, $c_c = 0.36996\text{nm}$				
原子状态参数	Fe_1	Fe_2	Fe_3	C	
	σ : 11 杂阶	σ : 10 杂阶	σ : 9 杂阶	σ : 6 杂阶	
	$R(I)$: 0.10752	$R(I)$: 0.10919	$R(I)$: 0.11060	$R(I)$: 0.07630	
	n_c : 4.2074	n_c : 3.9723	n_c : 3.7743	n_c : 4	
键 名	I_a	$D_{\text{na}}^{\text{u-v}}/\text{nm}$	$\bar{D}_{\text{na}}^{\text{u-v}}/\text{nm}$	n_a	$\Delta D_{\text{na}}/\text{nm}$
$D_{(\text{nA})}^{\text{C-Fe}_1}$	4	0.18625	0.18498	0.92421	0.00127
$D_{(\text{nB})}^{\text{C-Fe}_2}$	8	0.19189	0.19062	0.81260	0.00127
$D_{(\text{nC})}^{\text{Fe}_1-\text{Fe}_2}$	16	0.26689	0.26562	0.19646	0.00127
$D_{(\text{nD})}^{\text{Fe}_2-\text{Fe}_3}$	16	0.26689	0.26562	0.21702	0.00127
$D_{(\text{nE})}^{\text{Fe}_1-\text{Fe}_3}$	8	0.27085	0.26957	0.18241	0.00127
$D_{(\text{nF})}^{\text{Fe}_2-\text{Fe}_2}$	8	0.27085	0.26957	0.18082	0.00127
$D_{(\text{nG})}^{\text{C-Fe}_3}$	16	0.32821	0.32694	0.01022	0.00127
$D_{(\text{nH})}^{\text{Fe}_3-\text{Fe}_3}$	2	0.37123	0.36996	0.00770	0.00127
$D_{(\text{nI})}^{\text{Fe}_2-\text{Fe}_2}$	4	0.37123	0.36996	0.00703	0.00127
$\beta = 0.07100$, $\Sigma n_c = 19.92630$, $\Sigma I_a r_a = 21.56042$, $\sigma_N = 10629$					

图 4-2 所示为 $\alpha\text{-Fe}-\text{C}$ 晶胞及 (110) 晶面上的原子位置示意图。

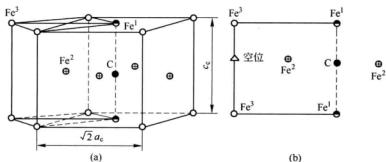


图 4-2 $\alpha\text{-Fe}-\text{C}$ 晶胞及 (110) 晶面原子分布
(a) $\alpha\text{-Fe}-\text{C}$ 晶胞; (b) (110) 晶面原子分布

(110) 面上, 原子形成的共价键名称, 共价键距 $\bar{D}_{n\alpha}^{u-v}$ 等效键数 I_α 为:

$$D_{(nA)}^{Fe_1-C}, \bar{D}_{nA}^{Fe_1-C} = \frac{1}{2}c_c, I_A = 0.5 \times 1 \times 2 = 1 \quad (\text{以 } Fe_1 \text{ 为参考原子})$$

$$D_{(nB)}^{Fe_2-C}, \bar{D}_{nB}^{Fe_2-C} = \frac{\sqrt{2}}{2}a_c, I_B = 0.5 \times 2 \times 2 = 2 \quad (\text{以 } C \text{ 为参考原子})$$

$$D_{(nC)}^{Fe_1-Fe_2}, \bar{D}_{nC}^{Fe_1-Fe_2} = \left[\left(\frac{\sqrt{2}}{2}a_c \right)^2 + \left(\frac{1}{2}c_c \right)^2 \right]^{\frac{1}{2}}$$

$$I_C = 0.5 \times 2 \times 2 = 2 \quad (\text{以 } Fe_1 \text{ 为参考原子})$$

$$D_{(nD)}^{Fe_3-Fe_2}, \bar{D}_{nD}^{Fe_3-Fe_2} = \bar{D}_{nC}^{Fe_1-Fe_2}, I_D = 0.5 \times 1 \times 2 = 1 \quad (\text{以 } Fe_3 \text{ 为参考原子})$$

$$D_{(nE)}^{Fe_3-Fe_3}, \bar{D}_{nE}^{Fe_3-Fe_3} = c_c, I_E = 0.5 \times 2 \times 1 = 1$$

这五种共价键正是表 4-3 中的 $D_{nA}^{C-Fe_1}$ 、 $D_{nB}^{C-Fe_2}$ 、 $D_{nC}^{Fe_1-Fe_2}$ 、 $D_{nD}^{Fe_2-Fe_3}$ 、 $D_{nH}^{Fe_3-Fe_3}$ 共价键, 键上的共价电子数 n_A 、 n_B 、 n_C 、 n_D 、 n_H 均已经计算。(110) 晶面的面积为 $S_{(110)}^{\alpha-Fe-C} = \sqrt{2}a_c c_c = 0.14104$, 面上共价电子总数为:

$$\begin{aligned} \sum n_{c(110)}^{\alpha-Fe-C} &= n_A I_A + n_B I_B + n_C I_C + n_D I_D + n_E I_E \\ &= 0.92421 \times 1 + 0.81260 \times 2 + 0.19646 \times 2 + 0.21702 \times 1 + \\ &\quad 0.00770 \times 1 = 3.16705 \end{aligned}$$

$$\text{所以 } \rho_{(110)}^{\alpha-Fe-C} = \frac{\sum n_{c(110)}^{\alpha-Fe-C}}{S_{(110)}^{\alpha-Fe-C}} = \frac{3.16705}{0.14104} = 22.45498. \text{ 即 } C \text{ 原子处在第 6 阶,}$$

Fe_1 、 Fe_2 、 Fe_3 原子分别处在第 11、10、9 阶时, $\alpha-Fe-C$ 晶胞 (110) 的共价电子密度为 22.45498。

4.2.3 $\alpha-Fe-C_{(110)}/\varepsilon-Fe_3C_{(0001)}$ 界面电子密度差 $\Delta\rho$ 的计算

将 $\rho_{(110)}^{\alpha-Fe-C}$ 、 $\rho_{(0001)}^{\varepsilon-Fe_3C}$ 代入式 (4-5), 则有:

$$\begin{aligned} \Delta\rho_{(110)/(0001)}^{\alpha-Fe-C/\varepsilon-Fe_3C} &= \frac{|\rho_{(110)}^{\alpha-Fe-C} - \rho_{(0001)}^{\varepsilon-Fe_3C}|}{\frac{1}{2}(\rho_{(110)}^{\alpha-Fe-C} + \rho_{(0001)}^{\varepsilon-Fe_3C})} \times 100\% \\ &= \frac{|22.45498 - 14.96262|}{\frac{1}{2}(22.45498 + 14.96262)} \times 100\% = 40.04725\% \end{aligned}$$

即 $\alpha-Fe-C_{(110)}/\varepsilon-Fe_3C_{(0001)}$ 相界面上, 当 $\alpha-Fe-C$ 中的 C 原子处在第 6 阶, Fe_1 、 Fe_2 、 Fe_3 原子分别处在第 11、10、9 阶, $\varepsilon-Fe_3C$ 中的 C 原子处在第

6 阶, Fe 原子分别处在第 11 阶时, 电子密度差 $\Delta\rho_{(110)/(0001)}^{\alpha-\text{Fe}-\text{C}/\varepsilon-\text{Fe}_3\text{C}}$ 为 40.04725%。其余组态下的电子密度的计算与上面相同。

4.2.4 α -Fe-C_{(110)}/ ε -Fe₃C₍₀₀₀₁₎ 界面原子状态组数 σ 的计算}

4.1.1 节中已经计算 ε -Fe₃C 中可能存在的原子状态组数 $\sigma_N = 15$ 组, 4.2.2 节中已经给出 α -Fe-C 晶胞中可能存在的原子状态组数 $\sigma_N = 10629$ 组。 α -Fe-C_{(110)}/ ε -Fe₃C₍₀₀₀₁₎ 界面上原子可能存在的状态组数 $\sigma = \sigma_N^{\alpha-\text{Fe}-\text{C}} \cdot \sigma_N^{\varepsilon-\text{Fe}_3\text{C}} = 10629 \times 15 = 159435$ 。}

4.2.5 α -Fe-C_{(110)}/ ε -Fe₃C₍₀₀₀₁₎ 界面电子密度差统计值 $\Delta\rho'$ 的计算}

界面电子密度差统计值 $\Delta\rho'$ 的统计值可表示为:

$$\Delta\rho_{(110)/(0001)}^{\alpha-\text{Fe}-\text{C}/\varepsilon-\text{Fe}_3\text{C}} = \sum_{i=1}^{\sigma} \Delta\rho_{i(110)/(0001)}^{\alpha-\text{Fe}-\text{C}/\varepsilon-\text{Fe}_3\text{C}} \cdot C_i, C_i = \frac{1}{\sigma}$$

$\Delta\rho_{(110)/(0001)}^{\alpha-\text{Fe}-\text{C}/\varepsilon-\text{Fe}_3\text{C}}$, σ 在 4.2.3 节、4.2.4 节中已经给出, 代入上式可得:

$$\Delta\rho_{\gamma(110)/(0001)}^{\alpha-\text{Fe}-\text{C}/\varepsilon-\text{Fe}_3\text{C}} = 47.01107\% \quad (\text{相对误差})$$

$$\Delta\rho_{\alpha(110)/(0001)}^{\alpha-\text{Fe}-\text{C}/\varepsilon-\text{Fe}_3\text{C}} = 8.70099\% \quad (\text{绝对误差})$$

4.3 含有合金元素 M 时统计值 n'_A 、 $\Delta\rho'$ 的计算

由于 ε -Fe₃C 中 Fe 原子所处的位置是完全等同的, 含有合金元素 M 取代任意一个 Fe 原子的几率也是等同的, 所以 M 原子在晶胞中的位置也是随机的。可采用平均原子模型计算 ε -(FeM)₃C 晶胞的电子结构, 认为 M 原子取代一个 Fe 原子形成 $\frac{1}{3}\text{M} + \frac{2}{3}\text{Fe}$ 的 FeM 平均原子, 晶格常数仍用 ε -Fe₃C 的晶格常数, 计算方法不变。

4.4 ε -Fe₃C、 ε -(FeM)₃C 相及相界面电子结构参数的统计值

按上面的计算方法可将 ε -Fe₃C 和含 Mn、Si、Cr、Ni 的 ε -(FeM)₃C 的 n'_A 、 σ_N 及相界面的 $\Delta\rho'$ 、 σ 值的计算结果汇总在表 4-4 中。

表 4-4 ε -Fe₃C、 ε -(FeM)₃C 相及相界面电子结构参数的统计值 (0.45% C)

结构单元	n'_A	σ_N	结构单元	$\Delta\rho'_v/\%$	$\Delta\rho'_a/\%$	σ
ε -Fe ₃ C	0.77340	15	α' -Fe/ α' -Fe-C	0.98137	0.29102	712143
ε -(FeMn) ₃ C	0.81202	575	α -Fe-C/ ε -Fe ₃ C	47.01107	8.70099	159435
ε -(FeSi) ₃ C	0.78070	99	α -Fe-C-Mn/ ε -(FeMn) ₃ C	42.92692	8.43485	6541200
ε -(FeCr) ₃ C	0.78348	336	α -Fe-C-Si/ ε -(FeSi) ₃ C	47.93724	9.10806	272151
ε -(FeNi) ₃ C	0.84774	432	α -Fe-C-Cr/ ε -(FeCr) ₃ C	48.69834	9.28320	3070032
			α -Fe-C-Ni/ ε -(FeNi) ₃ C	41.08692	8.66229	4494096

注: $\Delta\rho'_v$ 为相对误差, $\Delta\rho'_a$ 为绝对误差。

4.5 马氏体最强键能 E_A 的计算

EET 给出了两个原子形成共价键键能 E 的表达式: $E_\alpha = \bar{B}_\alpha \frac{n_\alpha}{D_{\alpha}^{u-v}} \bar{F}_\alpha$, 其中 α 表示键的名称或键序; n_α 表示键上的共价电子对数; D_{α}^{u-v} 表示键距; u 、 v 表示 α 键上两个成键原子; \bar{B}_α 为两原子的电子对核电荷屏蔽作用系数 b 的算术或几何平均值, $\bar{B}_\alpha = \sqrt{b_u b_v}$ 或 $\bar{B}_\alpha = \frac{1}{2}(b_u + b_v)$, $b = \frac{75}{n - 0.36\delta}$, b 及 n 、 δ 值见表 4-5; \bar{F}_α 为两原子对 α 键贡献的共价电子的成键能力 f 的几何或算术平均值, $\bar{F}_\alpha = \sqrt{f_u \cdot f_v}$ 或 $\bar{F}_\alpha = \frac{1}{2}(f_u + f_v)$ 。

表 4-5 元素的 n 、 δ 及 b 值

元 素 族		n	δ	b
I A		1	1	49.05469
II A、III B、IV B、V B、VI B		2	1	19.14329
VII B		3	1	11.89205
VIII B	Fe	2	0	15.69750
	Co	3	0	10.46500
	Ni	4	0	7.84875
	Pd、Pt	5	1	6.76617
I B	Cu	4	1	8.62500
	Ag、Au	5	1	6.76617

续表 4-5

元 素 族		n	δ	b
II B	Zn, Cd	8	1	4.10931
	Hg	13	1	2.48376
III A	B	2	0	15.69750
	Al	2	1	19.14329
IV A	C, Si	3	2	13.76972
	Ge, Sn	3	1	11.89205
	Pb	2	0	3.75
V A	N	3	0	2.2866
	P	3	1	2.84091
	As, Sb	2	1	4.57317
	Bi	2	0	3.75
VI A	S	2	0	3.75
	Se	2	1	4.57317
	Te	2	0	3.75

依据 E_a 的表达式, 林成又计算了钛合金相最强共价键键能的统计值 E'_A , 讨论了钛合金的相变, 本书将用公式 $E_A = \bar{B} \cdot \frac{n_A}{D_{nA}} \cdot \bar{F}$, 计算马氏体中各结构单元的最强键键能的统计值 E'_A 。其中 \bar{B} 为晶胞中各原子 b 值的算术平均值; n_A 为晶胞最强共价键的共用电子对数; D_{nA} 为最强共价键的键距; \bar{F} 为晶胞中各原子成键能力 f 的算术平均值。下面以马氏体晶胞为例说明 E_A 的计算过程。

4.5.1 \bar{B} 值的计算

参照图 4-2 和表 4-3 可知, 马氏体晶胞最强共价键是 $D_{nA}^{C-Fe^1}$ 键, $n_A = 0.92421$, 理论键距 $D_{nA} = 0.18625\text{nm}$ 。由表 4-5 可知, C 原子 $b_C = 13.76972$, Fe 原子 $b_{Fe} = 15.69750$, 于是有 $\bar{B} = \frac{1}{5}(b_C + b_{Fe^1} + 2b_{Fe^2} + b_{Fe^3}) = 15.31194$ 。

4.5.2 \bar{F} 值的计算

EET 给出的原子成键能力 $f = \sqrt{\alpha} + \sqrt{3\beta} + g\sqrt{5\gamma}$, g 因子为 d 电子的自旋轨道耦合效应对成键能力的贡献。对第 4、5、6 周期的元素, g 的取值分别为 1、1.35、1.7。

$$\alpha = (l\tau C_{h\sigma} + l'\tau' C_{t\sigma})/n_{T\sigma} = [l\tau + (l'\tau' - l\tau)C_{t\sigma}]/n_{T\sigma}$$

$$\beta = (mC_{h\sigma} + m'C_{t\sigma})/n_{T\sigma} = [m + (m' - m)C_{t\sigma}]/n_{T\sigma}$$

$$\gamma = (nC_{h\sigma} + n'C_{t\sigma})/n_{T\sigma} = [n + (n' - n)C_{t\sigma}]/n_{T\sigma}$$

式中, l 、 m 、 n 和 l' 、 m' 、 n' 分别表示原子 h 态和 t 态上 s 、 p 、 d 的共价电子和晶格电子数目 (见表 1-2、表 2-3)。 τ 和 τ' 是相对于 h 态和 t 态的参数, 当 s 电子为共价电子时, 其值取 1; 当 s 电子是晶格电子时, 其值取 0; $c_{h\sigma}$ 和 $c_{t\sigma}$ 为原子在给定的杂阶时 h 态和 t 态的成分, $n_{T\sigma}$ 为原子在给定的杂阶时的总电子数。原子的上述参数均在余瑞璜建立的原子双态杂化态或杂化表 (见表 1-2、表 2-3) 中给出。对于马氏体的 α -Fe-C 晶胞中的 C、Fe 原子, 在给定的杂阶“ σ ”下, 例如表 4-3 中的一种组态, 计算 α 、 β 、 γ 的参数可在表 1-2, 表 2-3 中查得, 现汇总在表 4-6。

表 4-6 C、Fe 的双态杂化参数

元素 参数	C	Fe ₁	Fe ₂	Fe ₃
l 、 m 、 n 、 τ	2、2、0、0		2、1、2、0	
l' 、 m' 、 n' 、 τ'	1、3、0、1		1、1、4、1	
σ	6	11	10	9
$C_{h\sigma}$	0	0.59750	0.67590	0.74190
$C_{t\sigma}$	1	0.40250	0.32410	0.25810
$n_{T\sigma}$	4	5.40250	5.32410	5.25810

将表 4-6 的参数代入 α 及 β , 有:

$$\alpha_C = [l\tau + (l'\tau' - l\tau)c_{t\sigma}]/n_{T\sigma} = [2 \times 0 + (1 \times 1 - 2 \times 0) \times 1]/4 = 0.25$$

$$\beta_C = [m + (m' - m)c_{t\sigma}]/n_{T\sigma} = [2 + (3 - 2) \times 1]/4 = 0.75$$

$$f_C = \sqrt{\alpha_C} + \sqrt{3\beta_C} = \sqrt{0.25} + \sqrt{3 \times 0.75} = 0.5 + 1.5 = 2$$

Fe 原子为 s - p - d 型杂化, 代入表 4-6 的参数有:

$$\begin{aligned} \alpha_{Fe_1} &= [l\tau + (l'\tau' - l\tau)c_{t11}]/n_{T11} = [2 \times 0 + (1 \times 1 - 2 \times 0) \times 0.40250]/5.40250 \\ &= 0.40250/5.40250 = 0.07450 \end{aligned}$$

$$\beta_{Fe_1} = [m + (m' - m)c_{t11}]/n_{T11} = [1 + (1 - 1) \times 0.40250]/5.40250 = 0.18510$$

$$\gamma_{Fe_1} = [n + (n' - n)c_{111}] / n_{T11} = [2 + (4 - 2) \times 0.40250] / 5.40250$$

$$= (2 + 2 \times 0.40250) / 5.40250 = 0.51920$$

$$f_{Fe_1} = \sqrt{\alpha_{Fe_1}} + \sqrt{3\beta_{Fe_1}} + g\sqrt{5\gamma_{Fe_1}} = \sqrt{0.0745} + \sqrt{3 \times 0.18510} + 1 \times \sqrt{5 \times 0.51920}$$

$$= 0.27295 + 0.74519 + 1.61121 = 2.62935$$

$$\alpha_{Fe_2} = [l\tau + (l'\tau' - l\tau)c_{110}] / n_{T10} = [2 \times 0 + (1 \times 1 - 2 \times 0) \times 0.32410] / 5.32410$$

$$= 0.32410 / 5.32410 = 0.06087$$

$$\beta_{Fe_2} = [m + (m' - m)c_{110}] / n_{T10} = [1 + (1 - 1) \times 0.32410] / 5.32410 = 0.18783$$

$$\gamma_{Fe_2} = [n + (n' - n)c_{110}] / n_{T10} = [2 + (4 - 2) \times 0.32410] / 5.32410 = 0.49740$$

$$f_{Fe_2} = \sqrt{\alpha_{Fe_2}} + \sqrt{3\beta_{Fe_2}} + g\sqrt{5\gamma_{Fe_2}} = \sqrt{0.06087} + \sqrt{3 \times 0.18783} + \sqrt{5 \times 0.49740}$$

$$= 0.24672 + 0.75066 + 1.57702 = 2.57440$$

$$\alpha_{Fe_3} = [l\tau + (l'\tau' - l\tau)c_{10}] / n_{T9} = [2 \times 0 + (1 \times 1 - 2 \times 0) \times 0.25810] / 5.25810$$

$$= 0.25810 / 5.25810 = 0.04909$$

$$\beta_{Fe_3} = [m + (m' - m)c_{10}] / n_{T9} = [1 + (1 - 1) \times 0.25810] / 5.25810 = 0.19018$$

$$\gamma_{Fe_3} = [n + (n' - n)c_{10}] / n_{T9} = [2 + (4 - 2) \times 0.25810] / 5.25810$$

$$= (2 + 2 \times 0.25810) / 5.25810 = 0.47854$$

$$f_{Fe_3} = \sqrt{\alpha_{Fe_3}} + \sqrt{3\beta_{Fe_3}} + g\sqrt{5\gamma_{Fe_3}} = \sqrt{0.04909} + \sqrt{3 \times 0.19018} + \sqrt{5 \times 0.47854}$$

$$= 0.22156 + 0.75534 + 1.54684 = 2.52374$$

$$\bar{F} = \frac{1}{5}(f_C + f_{Fe_1} + 2f_{Fe_2} + f_{Fe_3}) = \frac{1}{5}(2 + 2.62935 + 2.57440 \times 2 + 2.52374) = 2.46038$$

4.5.3 E_A 的计算

α -Fe-C 晶胞的 n_A 、 D_{nA} 第 4 章已经做过计算 (见表 4-3), 将 n_A 、 D_{nA} 、

$$\bar{B}、\bar{F} \text{ 代入公式, 则有 } E_A = \bar{B} \cdot \frac{n_A}{D_{nA}} \cdot \bar{F} = 15.31194 \times \frac{0.92421}{0.18625} \times 2.46038 =$$

186.94196 kJ/mol, 即 C 原子处在第 6 阶, Fe_1 、 Fe_2 、 Fe_3 原子分别处在第 11、10、9 阶时, α -Fe-C 晶胞最强键键能 E_A 为 186.94196 kJ/mol。

4.5.4 含合金元素 M 的 E_A 计算

当含有合金元素 M 时, 令 M 代替 α -Fe-C 晶胞中 Fe_1 原子的位置, 计算方法不变。这种计算方法, 也适用于 ε - Fe_3C 晶胞和 ε -(FeM) $_3\text{C}$ 晶胞 E_A 的计算。

4.5.5 淬火马氏体含 C 晶胞 α -Fe-C、 α -Fe-C-M 和 ε - Fe_3C 、 ε -(FeM) $_3\text{C}$ 结构单元 E'_A 的计算

E_A 的统计值 E'_A 可表示为

$$E'_A = \sum_{i=1}^{\sigma_N} \bar{B} \cdot \frac{n_{Ai}}{D_{nAi}} \cdot \bar{F}_i \cdot C_i$$

式中, n_{Ai} 、 D_{nAi} 为任意一种组态下最强共价键上共用电子对数及理论键距; \bar{F}_i 为任意一种组态下晶胞中各原子成键能力的加权平均值; C_i 为该组态出现的几率, $C_i = \frac{1}{\sigma_N}$ 。按上面的计算方法, 可将 α -Fe-C、 α -Fe-C-M、 ε - Fe_3C 、 ε -(FeM) $_3\text{C}$ (M 代表 Mn、Si、Cr、Ni) 晶胞最强共价键键能的统计值计算汇总在表 4-7 中。

表 4-7 α -Fe-C、 α -Fe-C-M 晶胞的 E'_A 值 (0.45% C)

结构单元	E'_A	结构单元	E'_A
α -Fe-C	204.46787	ε - Fe_3C	145.90585
α -Fe-C-Mn $_x$	201.04814	ε -(FeMn) $_3\text{C}$	144.65926
α -Fe-C-Si	243.98413	ε -(FeSi) $_3\text{C}$	149.37559
α -Fe-C-Cr	272.21255	ε -(FeCr) $_3\text{C}$	158.86341
α -Fe-C-Ni $_x$	234.92278	ε -(FeNi) $_3\text{C}$	142.71124

4.6 淬火马氏体低温回火时的相变及强化机制的电子理论分析

4.6.1 相变分析

碳钢淬火马氏体低温回火时, 例如 20℃ 马氏体中的 α' -Fe 结构单元将不发生相变, 含 C 的 α -Fe-C 结构单元转变为回火马氏体 M'。含有合金元素 M 的淬火马氏体低温回火时, α' -Fe-M 结构单元也不发生相变, 含 C 的 α -Fe-C-M 结构单元是否转变为回火马氏体, 将视合金元素的抗回火能力而定。如果

认为淬火马氏体 $\alpha' - \text{Fe} - \text{C}$ 转变为回火马氏体需要拆散 $\alpha' - \text{Fe} - \text{C}$ 的最强共价键 $D_{\text{nA}}^{\text{C}-\text{Fe}}$ 重构 $\varepsilon - \text{Fe}_3\text{C}$ 的键络, 显然共价键能 E'_A 愈小, 转变愈容易。表 4-7 中 $\alpha - \text{Fe} - \text{C}$ 、 $\alpha - \text{Fe} - \text{C} - \text{M}$ 结构单元的 E'_A 值说明这一点。弱碳化物元素 (Mn) 与 C 的结合力和 Fe 相比 ($E'_{\text{A}}^{\alpha-\text{Fe}-\text{C}} = 204.46787$, $E'_{\text{A}}^{\alpha-\text{Fe}-\text{C}-\text{Mn}} = 201.04814$), 相差不大, 所以对马氏体分解无明显影响。强碳化物形成元素 (Cr) 与 C 的结合力与 Fe 相比 ($E'_{\text{A}}^{\alpha-\text{Fe}-\text{C}-\text{Cr}} = 272.21255$, $E'_{\text{A}}^{\alpha-\text{Fe}-\text{C}} = 204.46787$), 比较强, 增大了 C 原子在马氏体中扩散的激活能, 阻碍了 C 原子在马氏体中的扩散, 所以减慢了马氏体分解速度。非碳化物形成元素 Si 能溶解到 $\varepsilon - \text{Fe}_3\text{C}$ 中, 使 $\varepsilon - \text{Fe}_3\text{C}$ 稳定 ($E'_{\text{A}}^{\varepsilon-(\text{FeSi})_3\text{C}} = 149.37559$, 大于 $E'_{\text{A}}^{\varepsilon-\text{Fe}_3\text{C}} = 145.90585$, $E'_{\text{A}}^{\varepsilon-(\text{FeMn})_3\text{C}} = 144.65926$, $E'_{\text{A}}^{\varepsilon-(\text{FeNi})_3\text{C}} = 142.71124$), 减缓了碳化物聚集, 从而推迟马氏体分解。所以 45 钢淬火低温回火时, 只有 E'_A 较小的 $\alpha - \text{Fe} - \text{C}$ 、 $\alpha - \text{Fe} - \text{C} - \text{Mn}$ 结构单元分解为回火马氏体, 而其他结构单元则不能。

4.6.2 强化机制分析

马氏体的 $\alpha - \text{Fe} - \text{C}$ 、 $\alpha - \text{Fe} - \text{C} - \text{M}$ 结构单元分解为回火马氏体时, $\alpha - \text{Fe} - \text{C}$ 与 $\varepsilon - \text{Fe}_3\text{C}$ 、 $\alpha - \text{Fe} - \text{C} - \text{Mn}$ 与 $\varepsilon - (\text{FeMn})_3\text{C}$ 是共格的, 与基体界面 $\alpha' - \text{Fe}/\alpha' - \text{Fe} - \text{C}$ 相比, 界面的电子密度差 $\Delta\rho$ 增大了 3 个数量级 (见表 4-4), 因而产生了很高的界面应力, 导致界面强度增高, 这也是回火曲线上低温回火段总有强度上升现象的一种解释。

4.7 回火马氏体的强化系数及强化权重

4.7.1 回火马氏体的强化系数

按回火马氏体 $\text{M}' = \alpha (0.25\% \text{C}) + \varepsilon - \text{Fe}_3\text{C}$ 的定义及 α 与 $\varepsilon - \text{Fe}_3\text{C}$ 的共格关系, M' 形成后电子结构的改变为在 $\alpha - \text{Fe} - \text{C}_{(110)}/\varepsilon - \text{Fe}_3\text{C}_{(0001)}$ 界面上有 47.01107% 的电子密度差, 同时保留了原来的固溶强化, 电子密度差 $\Delta\rho$ 与界面应力相匹配, 马氏体的基体界面为 $\alpha' - \text{Fe}/\alpha' - \text{Fe} - \text{C}$ 界面, 这个界面的电子密度差 $\Delta\rho$ 仅为 0.98137%。因此, $\varepsilon -$ 碳化物析出后, 既保留了原来的固溶强化又产生大于基体界面的新的界面强化。界面强化系数即是表 4-4 中计算的界面电子密度差的统计值, $\Delta\rho'^{\alpha-\text{Fe}-\text{C}-(\text{M})/\varepsilon-[\text{Fe}(\text{M})]_3\text{C}}$ 。

4.7.2 回火马氏体的强化权重

$\varepsilon - \text{Fe}_3\text{C}$ 析出的权重 $W^{\varepsilon-\text{Fe}_3\text{C}}$, 即 C 的摩尔分数可按公式 $W^{\varepsilon-\text{Fe}_3\text{C}} = \frac{W^{\alpha'-\text{Fe}-\text{C}} \cdot n'_{\text{A}}^{\varepsilon-\text{Fe}_3\text{C}}}{n'_{\text{A}}^{\alpha'-\text{Fe}-\text{C}} + n'_{\text{A}}^{\varepsilon-\text{Fe}_3\text{C}}}$ 计算, 其中, $W^{\alpha'-\text{Fe}-\text{C}}$ 为淬火马氏体中 $\alpha' - \text{Fe} - \text{C}$ 结构单元的

权重,按第3章的计算, $W^{\alpha'-Fe-C} = 1.14920$, $n'_{\alpha'-Fe-C} = 1.03880$, $n'_{\varepsilon-Fe_3C}$ 表 4-4 已经给出,代入数值可得:

$$W^{\varepsilon-Fe_3C} = \frac{1.14920 \times 0.77340}{2 \times (1.03880 + 0.77340)} = 0.24522$$

这里除以 2 是因为 $\varepsilon-Fe_3C$ 晶胞中含有两个 C 原子。

$$W^{\alpha-Fe-C(0.25\%C)} = W^{\alpha'-Fe-C} - W^{\varepsilon-Fe_3C} = 1.14920 - 0.24522 \times 2 = 0.65876$$

$\varepsilon-(FeMn_3)_3C$ 析出的权重,即 C 原子的摩尔分数为:

$$W^{\varepsilon-(FeMn_3)_3C} = \frac{W^{\alpha'-Fe-C-Mn_3} \cdot n'_{\varepsilon-(FeMn_3)_3C}}{n'_{\alpha'-Fe-C-Mn_3} + n'_{\varepsilon-(FeMn_3)_3C}}$$

其中, $W^{\alpha'-Fe-C-Mn_3}$ 为淬火马氏体 $\alpha'-Fe-C-Mn_3$ 的权重。按第3章的计算, $W^{\alpha'-Fe-C-Mn_3} = 0.44133$, $n'_{\alpha'-Fe-C-Mn_3} = 1.06070$, $n'_{\varepsilon-(FeMn_3)_3C}$ 表 4-4 中已经给出,代入数值有:

$$W^{\varepsilon-(FeMn_3)_3C} = \frac{0.44133 \times 0.81202}{2 \times (1.06070 + 0.81202)} = 0.09568$$

$$W^{\alpha-Fe-C-Mn_3(0.25\%C)} = W^{\alpha'-Fe-C-Mn_3} - W^{\varepsilon-(FeMn_3)_3C} = 0.44133 - 0.09568 \times 2 = 0.24997$$

按比例关系,还可以计算回火马氏体中 $\alpha-Fe-C$ 的结构单元的含 C 量为:

$$\frac{W^{\alpha-Fe-C(0.25\%C)}}{W^{\alpha'-Fe-C}} \times 0.45\% = \frac{0.65876}{1.14920} \times 0.45\% = 0.258\%$$

$\alpha-Fe-C-Mn_3$ 结构单元的含 C 量为:

$$\frac{W^{\alpha-Fe-C-Mn_3(0.25\%C)}}{W^{\alpha'-Fe-C-Mn_3}} \times 0.45\% = \frac{0.24997}{0.44133} \times 0.45\% = 0.255\%$$

这两个数据虽与本书的力学性能计算无关,但是可为文献中的低温回火后马氏体中的含 C 量降低为 0.25% 提供了理论佐证。

4.8 回火马氏体的力学性能计算

4.8.1 回火马氏体强度的计算

淬火马氏体低温回火时,只有 $\alpha-Fe-C$ 和 $\alpha-Fe-C-Mn$ 结构单元析出 $\varepsilon-Fe_3C$ 及 $\varepsilon-(FeMn_3)_3C$ 产生复合强化,析出强化的强度增量:

$$\Delta\sigma_b^{\alpha-\text{Fe}-\text{C}/\varepsilon-\text{Fe}_3\text{C}} = \sigma_b^{\alpha'-\text{Fe}} \cdot (S^{\alpha-\text{Fe}-\text{C}} - 1) \cdot \Delta\rho^{\alpha-\text{Fe}-\text{C}/\varepsilon-\text{Fe}_3\text{C}} \cdot W^{\varepsilon-\text{Fe}_3\text{C}}$$

$$\Delta\sigma_b^{\alpha-\text{Fe}-\text{C}-\text{Mn}_s/\varepsilon-(\text{FeMn}_s)_3\text{C}} = \sigma_b^{\alpha'-\text{Fe}} \cdot (S^{\alpha-\text{Fe}-\text{C}-\text{Mn}} - 1) \cdot$$

$$\Delta\rho^{\alpha-\text{Fe}-\text{C}-\text{Mn}/\varepsilon-(\text{FeMn})_3\text{C}} \cdot W^{\varepsilon-(\text{FeMn})_3\text{C}}$$

其中, $\sigma_b^{\alpha'-\text{Fe}}$ 为无碳马氏体 $\alpha'-\text{Fe}$ 的强度, 第3章计算给出 $\sigma_b^{\alpha'-\text{Fe}} = 307\text{MPa}$ 。
 $S^{\alpha-\text{Fe}-\text{C}}$ 、 $S^{\alpha-\text{Fe}-\text{C}-\text{Mn}}$ 分别为 $\alpha-\text{Fe}-\text{C}$ 和 $\alpha-\text{Fe}-\text{C}-\text{Mn}$ 结构单元的固溶强化系数, $S^{\alpha-\text{Fe}-\text{C}} = 2.69440$, $S^{\alpha-\text{Fe}-\text{C}-\text{Mn}} = 2.75121$ 也在第3章做过计算。
 $\Delta\rho^{\alpha-\text{Fe}-\text{C}/\varepsilon-\text{Fe}_3\text{C}}$ 、 $\Delta\rho^{\alpha-\text{Fe}-\text{C}-\text{Mn}/\varepsilon-(\text{FeMn})_3\text{C}}$ 见表4-4。

$$\Delta\sigma_b^{\alpha-\text{Fe}-\text{C}/\varepsilon-\text{Fe}_3\text{C}} = 307 \times (2.69440 - 1) \times 0.47011 \times 0.24522 = 59.96664\text{MPa}$$

$$\Delta\sigma_b^{\alpha-\text{Fe}-\text{C}-\text{Mn}_s/\varepsilon-(\text{FeMn}_s)_3\text{C}} = 307 \times (2.75121 - 1) \times 0.42927 \times 0.09568 = 22.08149\text{MPa}$$

按第3章, 淬火马氏体的强度为 $\Delta\sigma_b = 1525.52048\text{MPa}$, 所以低温回火后强度应为:

$$\sigma_b = 1525.52048 + 59.96664 + 22.08149 = 1607.50861\text{MPa}$$

4.8.2 回火马氏体伸长率的计算

$\varepsilon-\text{Fe}_3\text{C}$ 、 $\varepsilon-(\text{FeMn}_s)_3\text{C}$ 析出后界面电子密度差 $\Delta\rho$ 产生的伸长率可以表达为:

$$\Delta\delta^{\alpha-\text{Fe}-\text{C}/\varepsilon-\text{Fe}_3\text{C}} = \delta_{\alpha}^{\alpha'-\text{Fe}} \times \frac{1}{S^{\alpha-\text{Fe}-\text{C}}} \times \frac{1}{\Delta\rho^{\alpha-\text{Fe}-\text{C}/\varepsilon-\text{Fe}_3\text{C}}} \times W^{\varepsilon-\text{Fe}_3\text{C}}$$

$$\Delta\delta^{\alpha-\text{Fe}-\text{C}-\text{Mn}_s/\varepsilon-(\text{FeMn}_s)_3\text{C}} = \delta_{\alpha}^{\alpha'-\text{Fe}} \times \frac{1}{S^{\alpha-\text{Fe}-\text{C}-\text{Mn}}} \times \frac{1}{\Delta\rho^{\alpha-\text{Fe}-\text{C}-\text{Mn}/\varepsilon-\text{Fe}_3\text{C}}} \times W^{\varepsilon-(\text{FeMn})_3\text{C}}$$

其中, $\delta_{\alpha}^{\alpha'-\text{Fe}}$ 为无碳马氏体 $\alpha'-\text{Fe}$ 的伸长率, 第3章已经给出数值; $S^{\alpha-\text{Fe}-\text{C}}$ 、 $S^{\alpha-\text{Fe}-\text{C}-\text{Mn}}$ 的意义同上, 代入数值, 则有:

$$\Delta\delta^{\alpha-\text{Fe}-\text{C}/\varepsilon-\text{Fe}_3\text{C}} = 10.41215 \times \frac{1}{2.69440} \times \frac{1}{0.47011} \times 0.24522 = 2.01574\%$$

$$\Delta\delta^{\alpha-\text{Fe}-\text{C}-\text{Mn}_s/\varepsilon-(\text{FeMn}_s)_3\text{C}} = 10.41215 \times \frac{1}{2.75121} \times \frac{1}{0.42927} \times 0.09568 = 0.84354\%$$

上面计算表明 $\varepsilon-\text{Fe}_3\text{C}$ 、 $\varepsilon-(\text{FeMn}_s)_3\text{C}$ 析出后与基体共格的界面上伸长率的增加量为:

$$2.01574 + 0.84354 = 2.85928\%$$

第3章给出的淬火马氏体的伸长率为3.18661%，所以低温回火后的伸长率应为：

$$\delta = 3.18661\% + 2.85928\% = 6.04589\%$$

4.8.3 回火马氏体冲击功的计算

与伸长率的计算相同， $\varepsilon - \text{Fe}_3\text{C}$ 、 $\varepsilon - (\text{FeMn}_a)_3\text{C}$ 析出后，界面电子密度差 $\Delta\rho'$ 产生的冲击功可表达为：

$$\Delta A_K^{\alpha - \text{Fe} - \text{C}/\varepsilon - \text{Fe}_3\text{C}} = A_K^{\alpha' - \text{Fe}} \times \frac{1}{S^{\alpha - \text{Fe} - \text{C}}} \times \frac{1}{\Delta\rho'^{\alpha - \text{Fe} - \text{C}/\varepsilon - \text{Fe}_3\text{C}}} \times W^{\varepsilon - \text{Fe}_3\text{C}}$$

$$\Delta A_K^{\alpha - \text{Fe} - \text{C} - \text{Mn}_a/\varepsilon - (\text{FeMn}_a)_3\text{C}} = A_K^{\alpha' - \text{Fe}} \times \frac{1}{S^{\alpha - \text{Fe} - \text{C} - \text{Mn}}} \times \frac{1}{\Delta\rho'^{\alpha - \text{Fe} - \text{C} - \text{Mn}/\varepsilon - (\text{FeMn}_a)_3\text{C}}} \times W^{\varepsilon - (\text{FeMn}_a)_3\text{C}}$$

式中， $A_K^{\alpha' - \text{Fe}}$ 为无碳马氏体的冲击功，第3章给出的值为45.11931J，代入数值则有：

$$\Delta A_K^{\alpha - \text{Fe} - \text{C}/\varepsilon - \text{Fe}_3\text{C}} = 45.11931 \times \frac{1}{2.69440} \times \frac{1}{0.47011} \times 0.24522 = 8.73488\text{J}$$

$$\Delta A_K^{\alpha - \text{Fe} - \text{C} - \text{Mn}_a/\varepsilon - (\text{FeMn}_a)_3\text{C}} = 45.11931 \times \frac{1}{2.75121} \times \frac{1}{0.42927} \times 0.09568 = 3.65535\text{J}$$

即 $\varepsilon - \text{Fe}_3\text{C}$ 、 $\varepsilon - (\text{FeMn}_a)_3\text{C}$ 析出后，冲击功增加了 $8.73488 + 3.65535 = 12.39023\text{J}$ 。

第3章给出的淬火马氏体的冲击功为 $\Delta A_K = 19.49812\text{J}$ ，所以回火马氏体的冲击功应为： $19.49812 + 12.39023 = 31.88835\text{J}$ 。

4.9 45钢低温回火的力学性能

理论计算的45钢淬火低温回火后的力学性能为：

$$\sigma_b = 1607.56861\text{MPa}, \delta = 6.04589\%, A_K = 31.88835\text{J}$$

图4-3和图4-4的45钢淬火、回火曲线中，低温回火（220℃）时， $\sigma_b = 1600\text{MPa}$ ， $\delta = 6.2\%$ ， $A_K = 30\text{J}$ 。

220℃处于低温回火范围（200~300℃）的中限，可认为相变是充分完成的温度。理论计算与实验数据相比，一级近似下符合很好。

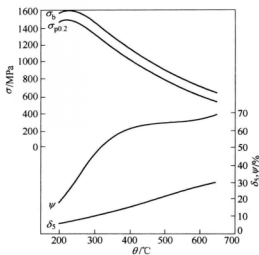


图 4-3 回火温度对拉伸性能的影响
(热处理状态: 850 $^\circ\text{C}$, 水淬 + 回火)

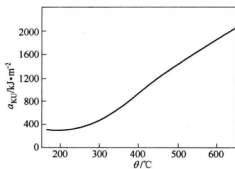


图 4-4 回火温度对冲击韧性的影响

5 马氏体中温回火产物的电子结构及力学性能的理论计算

第3章计算了0.45% C 钢马氏体的电子结构, 利用马氏体中各结构单元最强键共价电子对数的统计值 n'_A 、各结构单元界面电子密度差的统计值 $\Delta\rho'$ 计算了淬火马氏体的力学性能。第4章在第3章的基础上计算了0.45% C 钢回火马氏体的电子结构, 同样利用回火马氏体中各结构单元(或相)的 n'_A 、各结构单元(或相)界面的 $\Delta\rho'$ 计算了回火马氏体的力学性能, 计算结果与实测值符合很好。

本章将在第3章、第4章的基础上计算马氏体中温回火产物屈氏体的电子结构; 利用屈氏体中各结构单元(或相)的电子结构参数 n'_A 、 $\Delta\rho'$ 讨论中温回火转变的强化机制, 计算强化系数、强化权重。最后计算0.45% C 钢马氏体中温回火产物的力学性能。这些计算将是理论上研究和计算疲劳-断裂性能的基础。

5.1 屈氏体的电子结构参数

淬火马氏体中温回火时, 具有0.25% C 的 α 相与其有共格关系的 ε -Fe₃C 混合物(回火马氏体 M') 将转变为具有一定饱和度的 α 相与其无共格关系的 Fe₃C 混合物, 这种组织称回火屈氏体(T), 其相变表达式为:



α 、 ε -Fe₃C 相的电子结构第3章、第4章已经做过计算。屈氏体的电子结构就是 α 与 θ -Fe₃C 电子结构的混合物。已有研究曾计算过 θ -Fe₃C 共价键上的共价电子对数 n_α , Fe₃C 最强键上的键能 E_A , 相界面的电子结构, Fe₃C 电子结构参数的统计值 n'_A 、 $\Delta\rho'$ 、 E'_A , 但是由于计算屈氏体电子结构参数和力学性能的需要, 本章仍将 Fe₃C 电子结构参数统计值的计算作简要介绍。

5.2 θ -Fe₃C 相的共价键络、等同键数及键距方程

θ -Fe₃C 的晶体结构类型为 D_{011} , P_{6mm} (No. 62), 一个晶胞内有4个 Fe₃C 单元。Fe 原子占据两种不同的等效位置。占据 4cm 位置的 Fe 原子称为 Fe₁, 占据 8d₁ 位置的 Fe 原子称为 Fe₂, 点阵参数为 $a = 0.45144\text{nm}$, $b = 0.50787\text{nm}$, $c = 0.67297\text{nm}$ 。C、Fe₁、Fe₂ 原子的坐标列于表 5-1。

4 个 C 原子、4 个 Fe₁ 原子、8 个 Fe₂ 原子在晶胞中的位置见图 5-1。C、Fe₁、Fe₂ 原子共形成 35 条共价键（按键距小于晶格常数确定），每条共价键的名称 $D_{n\alpha}$ ($\alpha=1, 2, \dots, 35$)，由对称性决定的等同键数 I_α 及由晶格常数计算的实验键距 $\bar{D}_{n\alpha}$ 列于表 5-2。

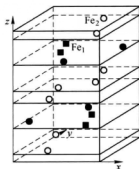


图 5-1 θ -Fe₃C 晶胞中的原子排布

表 5-1 θ -Fe₃C 晶胞中原子坐标

原 子	序 号	原 子 坐 标		
		x	y	z
C	1	0.47	0.86	0.25
	2	0.53	0.14	0.75
	3	0.97	0.64	0.75
	4	0.03	0.36	0.25
Fe ₁	1	0.833	0.04	0.25
	2	0.167	0.96	0.75
	3	0.333	0.46	0.75
	4	0.667	0.54	0.25
Fe ₂	1	0.333	0.183	0.065
	2	0.167	0.683	0.435
	3	0.667	0.817	0.565
	4	0.833	0.317	0.935
	5	0.667	0.817	0.935
	6	0.833	0.317	0.565
	7	0.333	0.183	0.435
	8	0.167	0.683	0.065

表 5-2 θ -Fe₃C 晶胞中共价键名称、实验键距、等同键数

键 名	实验键距 $\bar{D}_{\alpha\alpha}/\text{nm}$	I_{α}	键 名	实验键距 $\bar{D}_{\alpha\alpha}/\text{nm}$	I_{α}	键 名	实验键距 $\bar{D}_{\alpha\alpha}/\text{nm}$	I_{α}
$\bar{D}_{n1}^{\text{C}-\text{Fe}1}$	0.18526	2	$\bar{D}_{n13}^{\text{C}-\text{Fe}2}$	0.23092	4	$\bar{D}_{n25}^{\text{C}-\text{Fe}2}$	0.35449	4
$\bar{D}_{n2}^{\text{C}-\text{Fe}1}$	0.18765	2	$\bar{D}_{n14}^{\text{Fe}2-\text{Fe}2}$	0.26476	4	$\bar{D}_{n26}^{\text{C}-\text{Fe}1}$	0.36676	4
$\bar{D}_{n3}^{\text{C}-\text{Fe}2}$	0.20565	4	$\bar{D}_{n15}^{\text{C}-\text{Fe}1}$	0.30175	2	$\bar{D}_{n27}^{\text{C}-\text{Fe}2}$	0.37087	4
$\bar{D}_{n4}^{\text{Fe}1-\text{Fe}2}$	0.25175	4	$\bar{D}_{n16}^{\text{Fe}1-\text{Fe}1}$	0.37096	2	$\bar{D}_{n28}^{\text{Fe}2-\text{Fe}2}$	0.41086	8
$\bar{D}_{n5}^{\text{Fe}1-\text{Fe}2}$	0.25442	4	$\bar{D}_{n17}^{\text{Fe}1-\text{Fe}2}$	0.37252	4	$\bar{D}_{n29}^{\text{Fe}2-\text{Fe}2}$	0.41293	4
$\bar{D}_{n6}^{\text{Fe}1-\text{Fe}1}$	0.26476	2	$\bar{D}_{n18}^{\text{Fe}2-\text{Fe}2}$	0.36345	4	$\bar{D}_{n30}^{\text{C}-\text{Fe}2}$	0.38450	4
$\bar{D}_{n7}^{\text{C}-\text{Fe}2}$	0.21502	4	$\bar{D}_{n19}^{\text{Fe}2-\text{Fe}2}$	0.36414	2	$\bar{D}_{n31}^{\text{C}-\text{Fe}1}$	0.39727	2
$\bar{D}_{n8}^{\text{Fe}2-\text{Fe}2}$	0.24900	2	$\bar{D}_{n20}^{\text{Fe}2-\text{Fe}2}$	0.36615	2	$\bar{D}_{n32}^{\text{C}-\text{Fe}1}$	0.39789	4
$\bar{D}_{n9}^{\text{Fe}2-\text{Fe}2}$	0.25147	4	$\bar{D}_{n21}^{\text{Fe}1-\text{Fe}2}$	0.38063	4	$\bar{D}_{n33}^{\text{C}-\text{C}}$	0.35832	2
$\bar{D}_{n10}^{\text{Fe}2-\text{Fe}2}$	0.25483	2	$\bar{D}_{n22}^{\text{C}-\text{Fe}1}$	0.35662	2	$\bar{D}_{n34}^{\text{C}-\text{C}}$	0.36630	2
$\bar{D}_{n11}^{\text{Fe}1-\text{Fe}2}$	0.26666	4	$\bar{D}_{n23}^{\text{C}-\text{Fe}2}$	0.35013	4	$\bar{D}_{n35}^{\text{C}-\text{C}}$	0.42030	4
$\bar{D}_{n12}^{\text{Fe}1-\text{Fe}2}$	0.26781	8	$\bar{D}_{n24}^{\text{C}-\text{C}}$	0.32239	2			

5.3 θ -Fe₃C 最强共价键共价电子数统计值 n'_{α} 及原子状态组数 σ_N 的计算

θ -Fe₃C 中 C、Fe₁、Fe₂ 原子形成的共价键键距 $D_{\alpha\alpha}$ 与原子单键半距 $R(I)$ 、共价键上的共用电子对数 n_{α} 的关系满足键距方程：

$$D_{\alpha\alpha}^{u-v} = R(I)^u + R(I)^v - \beta \lg n_{\alpha}$$

式中， β 为常数， β 取值为 0.07100。

按照图 5-1 及表 5-2， θ -Fe₃C 的键距方程为：

$$\left. \begin{aligned} \bar{D}_{n1}^{\text{C}-\text{Fe}1} &= R(I)^{\text{C}} + R(I)^{\text{Fe}1} - \beta \lg n_1 \\ \bar{D}_{n2}^{\text{C}-\text{Fe}1} &= R(I)^{\text{C}} + R(I)^{\text{Fe}1} - \beta \lg n_2 \\ \bar{D}_{n3}^{\text{C}-\text{Fe}2} &= R(I)^{\text{C}} + R(I)^{\text{Fe}2} - \beta \lg n_3 \\ &\vdots \\ \bar{D}_{n35}^{\text{C}-\text{C}} &= R(I)^{\text{C}} + R(I)^{\text{C}} - \beta \lg n_{35} \end{aligned} \right\} \quad (5-1)$$

θ -Fe₃C 晶胞中，C、Fe₁、Fe₂ 原子的共价电子总数 Σn_e 应与晶胞中各条共价键上的共价电子对数之和 $\Sigma n_{\alpha} I_{\alpha}$ 相等，即：

$$\Sigma n_e = 4n_e^{\text{C}} + 4n_e^{\text{Fe}1} + 8n_e^{\text{Fe}2} = \Sigma n_{\alpha} I_{\alpha} \quad (5-2)$$

解方程式 (5-1) 和式 (5-2), 便可得到 n_α ($\alpha=1, 2, \dots, 35$), 其中最
强键上的共价电子对数 n_1 即是 n_A 。

解方程式 (5-1) 和式 (5-2) 时, 表 1-2 中 C 原子的 6 种杂化态和表
2-3 中 Fe 原子 18 种杂化态的 n_e , $R(I)$ 都需代入方程式 (5-1) 和式 (5-
2), 因此, θ -Fe₃C 中将有 $6 \times 18 \times 18 = 1944$ 种原子组态。1944 种原子组态中,
哪些组态是 θ -Fe₃C 中可能存在的组态呢, 余氏给出了一个判别式, 认为结构
中的理论共价键距 $D_{n\alpha}$ 与实验键距 $\bar{D}_{n\alpha}$ 之差小于 0.005nm, 即:

$$\Delta D_{n\alpha} = |\bar{D}_{n\alpha} - D_{n\alpha}| < 0.005 \text{ nm}$$

此时, 原子所处的状态是结构中可能存在的杂化状态 σ , 于是可将方程式 (5-
1) 和式 (5-2) 解得的 n_α 代入理论键距方程:

$$D_{n1}^{C-Fe_1} = R(I)^C + R(I)^{Fe_1} - \beta \lg n_1$$

$$D_{n2}^{C-Fe_1} = R(I)^C + R(I)^{Fe_1} - \beta \lg n_2$$

$$D_{n3}^{C-Fe_2} = R(I)^C + R(I)^{Fe_2} - \beta \lg n_3$$

$$\vdots$$

$$D_{n35}^{C-C} = R(I)^C + R(I)^C - \beta \lg n_{35}$$

求得 θ -Fe₃C 的理论键距 $D_{n\alpha}$, 再用方程:

$$\Delta D_{n\alpha} = \begin{vmatrix} \bar{D}_{n1}^{C-Fe_1} - D_{n1}^{C-Fe_1} \\ \bar{D}_{n2}^{C-Fe_1} - D_{n2}^{C-Fe_1} \\ \vdots \\ \bar{D}_{n35}^{C-C} - D_{n35}^{C-C} \end{vmatrix} < 0.005 \text{ nm}$$

计算可能存在的 σ 值。

需要讨论的 θ -Fe₃C 最强共价键上的共价电子对数 n_A , 即是上面解得的 n_1 ,
 θ -Fe₃C 中原子可能存在的组态数 σ_N 就是上面解得的 σ 值。

将 n_A 、 σ_N 代入统计值公式, 则有:

$$n'_A = \sum_{i=1}^{\sigma_N} n_{Ai} C_i$$

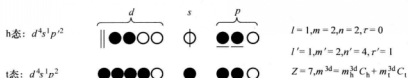
式中, n_{Ai} 为 θ -Fe₃C 任意一种原子组态下最强共价键上的共价电子对数; C_i 为
该组态出现的几率, $C_i = \frac{1}{\sigma_N}$ 。

5.4 合金 θ -Fe₃C 相 n'_A 及 σ_N 的计算

合金元素的原子 M 溶入 θ -Fe₃C 时, 令 M 原子占据 θ -Fe₃C 晶胞中 Fe₁ 原
子的位置, M 溶入后引起的点阵参数的改变用 C、Fe₂ 及 M 原子状态的变化来反
映。这样合金 θ -Fe₃C 的 n'_A 及 σ_N 的计算就可以 θ -Fe₃C 的点阵参数为基础,

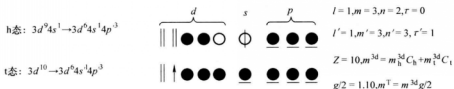
只是将图 5-1 中 Fe_1 的位置换成 M 原子即可。M 原子（技术标准中 0.45% C 钢中有常存元素 Si、Mn 及微量元素 Ni、Cr）的双态杂化参量 n_c^M 、 $R(I)^M$ 见表 1-2 (Si)，表 5-3 (Mn)、表 5-4 (Ni) 及表 5-5 (Cr)。

表 5-3 Mn 的甲种 (A 种) 杂化表



σ		1	2	3	4	5	6	7	8	9
$R_\sigma(I)/\text{nm}$	$C_{1\sigma}$	1	0.9945	0.9887	0.9535	0.9232	0.9089	0.8424	0.7492	0.7223
	$C_{1\sigma}$	0	0.0055	0.0113	0.0465	0.0768	0.0911	0.1576	0.2508	0.2777
	$n_{1\sigma}$	5	5.0111	5.0227	5.0930	5.1535	5.1821	5.3152	5.5017	5.5555
	$n_{1\sigma}$	1	0.9945	0.9887	0.9535	0.9232	0.9089	0.8424	0.7492	0.7223
	$n_{\sigma\sigma}$	4	4.0166	4.0340	4.1394	4.2303	4.2732	4.4728	4.7525	4.8332
$R_\sigma(I)/\text{nm}$	Mn	0.11640	0.11631	0.11622	0.11568	0.11521	0.11499	0.11396	0.11251	0.11210
	Tc	0.13292	0.13283	0.13274	0.13218	0.13170	0.13147	0.13042	0.12893	0.12851
	Re	0.13256	0.13249	0.13241	0.13193	0.13153	0.13133	0.13044	0.12918	0.12882
甲次 m^{3d}/μ_B		2	1.9890	1.9774	1.9070	1.8464	1.8178	1.6848	1.4984	1.4446
σ		10	11	12	13	14	15	16	17	18
$R_\sigma(I)/\text{nm}$	$C_{1\sigma}$	0.5924	0.5792	0.2640	0.2527	0.1670	0.0373	0.0100	0.0056	0
	$C_{1\sigma}$	0.4076	0.4208	0.7360	0.7473	0.8330	0.9627	0.9900	0.9944	1
	$n_{1\sigma}$	5.8153	5.8415	6.4720	6.4946	6.6661	6.9255	6.9800	6.9888	7
	$n_{1\sigma}$	0.5924	0.5792	0.2640	0.2527	0.1670	0.0373	0.0100	0.0056	0
	$n_{\sigma\sigma}$	5.2229	5.2623	6.2080	6.2418	6.4991	6.8882	6.9700	6.9832	7
$R_\sigma(I)/\text{nm}$	Mn	0.11009	0.10988	0.10500	0.10482	0.10350	0.10149	0.10106	0.10100	0.10091
	Tc	0.12644	0.12623	0.12123	0.12105	0.11968	0.11762	0.11719	0.11712	0.11703
	Re	0.12707	0.12689	0.12265	0.12249	0.12134	0.11959	0.11922	0.11917	0.11909
甲次 m^{3d}/μ_B		1.1848	1.1584	0.5280	0.5054	0.3340	0.0746	0.0200	0.0112	0

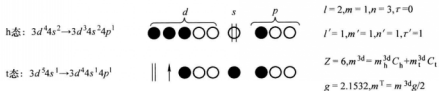
表 5-4 Ni 的甲种 (A 种) 杂化表



σ	1	2	3	4	5	6	7	8	9
C_{ho}	1	0.9999	0.9997	0.9948	0.9900	0.9710	0.9456	0.7728	0.6543
C_{io}	0	0.0001	0.0003	0.0052	0.0100	0.0290	0.0544	0.2272	0.3457
$n_{T\sigma}$	6	6.0001	6.0003	6.0052	6.0100	6.0290	6.0544	6.2272	6.3457
n_{io}	1	0.9999	0.9997	0.9948	0.9900	0.9710	0.9456	0.7728	0.6543
n_{eo}	5	5.0003	5.0005	5.0104	5.0199	5.0581	5.1089	5.4545	5.6915
$R_\sigma(I)/nm$	0.11950	0.11950	0.11950	0.11947	0.11944	0.11933	0.11919	0.11820	0.11753
$m^{3d} \text{甲} / \mu_B$	0	0.0001	0.0003	0.0052	0.0100	0.0290	0.0544	0.2272	0.3457

σ	10	11	12	13	14	15	16	17	18
C_{ho}	0.6386	0.4957	0.4682	0.3139	0.0822	0.0475	0.0445	0.0252	0
C_{io}	0.3614	0.5043	0.5318	0.6861	0.9178	0.9525	0.9555	0.9748	1
$n_{T\sigma}$	6.3614	6.5043	6.5318	6.6861	6.9178	6.9525	6.9555	6.9748	7
n_{io}	0.6386	0.4957	0.4682	0.3139	0.0822	0.0475	0.0445	0.0252	0
n_{eo}	5.7229	6.0085	6.0635	6.3723	6.8356	6.9051	6.9111	6.9495	7
$R_\sigma(I)/nm$	0.11744	0.11662	0.11646	0.11558	0.11426	0.11406	0.11404	0.11393	0.11379
$m^{3d} \text{甲} / \mu_B$	0.3614	0.5043	0.5318	0.6861	0.9178	0.9525	0.9555	0.9748	1

表 5-5 Cr 的甲种 (A 种) 杂化表



σ	1	2	3	4	5	6	7	8	9
C_{hs}	1	0.9851	0.9515	0.9369	0.8779	0.6807	0.6487	0.6177	0.3972
C_{hp}	0	0.0149	0.0485	0.0631	0.1221	0.3193	0.3513	0.3823	0.6028
n_{To}	6	5.9553	5.8544	5.8108	5.6337	5.0421	4.9460	4.8532	4.1917
n_{ls}	2	1.9702	1.9029	1.8739	1.7558	1.3614	1.2974	1.2354	0.7945
n_{op}	4	3.9851	3.9515	3.9369	3.8779	3.6807	3.6487	3.6177	3.3972
$R_\sigma(I)/nm$	0.10670	0.10695	0.10751	0.10775	0.10874	0.11202	0.11256	0.11307	0.11675
$m^{3d} \text{甲} / \mu_B$	0	0.0149	0.0485	0.0631	0.1221	0.3193	0.3513	0.3823	0.6028
σ	10	11	12	13	14	15	16	17	18
C_{hs}	0.3538	0.2932	0.1635	0.1290	0.0222	0.0025	0.0006	0.0002	0
C_{hp}	0.6462	0.7068	0.8365	0.8710	0.9778	0.9975	0.9994	0.9998	1
n_{To}	4.0613	3.8797	3.4904	3.3870	3.0666	3.0074	3.0019	3.0007	3
n_{ls}	0.7075	0.5865	0.3269	0.2580	0.0444	0.0049	0.0013	0.0005	0
n_{op}	3.3538	3.2932	3.1635	3.1290	3.0222	3.0025	3.0006	3.0002	3
$R_\sigma(I)/nm$	0.11747	0.11848	0.12065	0.12122	0.12300	0.12333	0.12336	0.12337	0.12337
$m^{3d} \text{甲} / \mu_B$	0.6462	0.7068	0.8365	0.8710	0.9778	0.9975	0.9994	0.9998	1

按上述方法计算的 θ -Fe₃C 和 θ -(FeM)₃C 的 n'_A 、 σ_N 汇总在表 5-6 中。

表 5-6 θ -Fe₃C、 θ -(FeM)₃C 的 n'_A 及 σ_N

结构单元	n'_A	σ_N
Fe ₃ C	0.88900	444
(FeMn) ₃ C	0.94710	474
(FeSi) ₃ C	1.31572	112
(FeNi) ₃ C	1.26744	385
(FeCr) ₃ C	1.30872	408

5.5 θ -Fe₃C/ α 相界面电子结构参数的计算

屈氏体中 θ -Fe₃C 的惯习面为 $\{110\}_{\alpha'}$ 或 $\{112\}_{\alpha'}$ ，位向关系为 $(001)_{\theta} // (\bar{1}12)_{\alpha'}$ ， $[010]_{\theta} // [11\bar{1}]_{\alpha'}$ ， $[100]_{\theta} // [1\bar{1}0]_{\alpha'}$ 。 α/θ -Fe₃C 相界面的电子密度差 $\Delta\rho$ 及相界面上可能存在的原子状态数 σ 将决定屈氏体的力学性能。

5.5.1 屈氏体中 α 相 $(\bar{1}12)$ 晶面电子密度 $\rho_{(\bar{1}12)}$ 的计算

α 相即 α -Fe-C 结构单元的晶胞如图 5-2 (a) 所示， $(\bar{1}12)$ 晶面如图 5-2 (b) 所示。 α -Fe-C 晶胞中的共价键、实验键距 $\bar{D}_{\text{na}}^{\text{u-v}}$ 、等同键数 I_{α} 及共价键距方程见表 5-7。

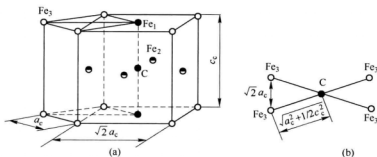


图 5-2 α -Fe-C 晶胞 (a) 及 $(\bar{1}12)$ 晶面 (b)

表 5-7 α -Fe-C 晶胞中的 $D_{(nA)}^{u-v}$ 、 \bar{D}_{nA}^{u-v} 、 I_A 及键距方程

$D_{(nA)}^{u-v}$	\bar{D}_{nA}^{u-v}	I_A	键距方程
$D_{(nA)}^{C-Fe_1}$	$\bar{D}_{nA}^{C-Fe_1} = \frac{1}{2}c_c$	$I_A = 4$	$\bar{D}_{nA}^{C-Fe_1} = R_C(I) + R_{Fe_1}(I) - \beta \lg n_A$
$D_{(nB)}^{C-Fe_2}$	$\bar{D}_{nB}^{C-Fe_2} = \frac{\sqrt{2}}{2}a_c$	$I_B = 8$	$\bar{D}_{nB}^{C-Fe_2} = R_C(I) + R_{Fe_2}(I) - \beta \lg n_B$
$D_{(nC)}^{Fe_1-Fe_2}$	$\bar{D}_{nC}^{Fe_1-Fe_2} = \left[\left(\frac{\sqrt{2}}{2}a_c \right)^2 + \left(\frac{1}{2}c_c \right)^2 \right]^{\frac{1}{2}}$	$I_C = 16$	$\bar{D}_{nC}^{Fe_1-Fe_2} = R_{Fe_1}(I) + R_{Fe_2}(I) - \beta \lg n_C$
$D_{(nD)}^{Fe_2-Fe_3}$	$\bar{D}_{nD}^{Fe_2-Fe_3} = \bar{D}_{nC}^{Fe_1-Fe_2}$	$I_D = 16$	$\bar{D}_{nD}^{Fe_2-Fe_3} = R_{Fe_2}(I) + R_{Fe_3}(I) - \beta \lg n_D$
$D_{(nE)}^{Fe_1-Fe_3}$	$\bar{D}_{nE}^{Fe_1-Fe_3} = a_c$	$I_E = 8$	$\bar{D}_{nE}^{Fe_1-Fe_3} = R_{Fe_1}(I) + R_{Fe_3}(I) - \beta \lg n_E$
$D_{(nF)}^{Fe_2-Fe_2}$	$\bar{D}_{nF}^{Fe_2-Fe_2} = a_c$	$I_F = 8$	$\bar{D}_{nF}^{Fe_2-Fe_2} = R_{Fe_2}(I) + R_{Fe_2}(I) - \beta \lg n_F$
$D_{(nG)}^{C-Fe_3}$	$\bar{D}_{nG}^{C-Fe_3} = \left[a_c^2 + \left(\frac{1}{2}c_c \right)^2 \right]^{\frac{1}{2}}$	$I_G = 16$	$\bar{D}_{nG}^{C-Fe_3} = R_C(I) + R_{Fe_3}(I) - \beta \lg n_G$
$D_{(nH)}^{Fe_3-Fe_3}$	$\bar{D}_{nH}^{Fe_3-Fe_3} = c_c$	$I_H = 2$	$\bar{D}_{nH}^{Fe_3-Fe_3} = R_{Fe_3}(I) + R_{Fe_3}(I) - \beta \lg n_H$
$D_{(nI)}^{Fe_2-Fe_2}$	$\bar{D}_{nI}^{Fe_2-Fe_2} = c_c$	$I_I = 4$	$\bar{D}_{nI}^{Fe_2-Fe_2} = R_{Fe_2}(I) + R_{Fe_2}(I) - \beta \lg n_I$

($\bar{1}12$) 面只有一条共价键 $D_{(nA)}^{C-Fe_3}$, 即表 5-7 中的 $D_{(nG)}^{C-Fe_3}$ 键。 $D_{(nA)}^{C-Fe_3}$ 的等效键数为 $I_A = 1/5 \times 4 \times 2 = 8/5$ (参考原子 Fe_3 仅属于 ($\bar{1}12$) 面的 $1/5$, 与 Fe_3 相联系的对称键为 4, 2 表示 Fe_3 和 C 为异类原子), ($\bar{1}12$) 晶面的面积为 $S_{(\bar{1}12)} = \frac{\sqrt{2}a_c}{2} \times \sqrt{\left(\frac{c_c}{2}\right)^2 + \left(\frac{\sqrt{2}a_c}{2}\right)^2}$ 。($\bar{1}12$) 面上的 $D_{(nA)}^{C-Fe_3}$ 键上的共价电子对数 n_A 即是表 5-7 中 $D_{(nA)}^{C-Fe_3}$ 键上的共价电子对数 n_G , n_G 值文献 [1] 已经做过计算, 本书直接引用。

于是 ($\bar{1}12$) 面的共价电子密度 ρ 为:

$$\rho_{\alpha-Fe-C}^{(\bar{1}12)} = \frac{n_G I_A}{S_{(\bar{1}12)}} = \frac{\frac{8}{5} n_G}{\frac{\sqrt{2}a_c}{2} \times \sqrt{\left(\frac{c_c}{2}\right)^2 + \left(\frac{\sqrt{2}a_c}{2}\right)^2}} \quad (5-3)$$

当有合金元素 M 溶入时, 合金原子 M 将占据图 5-2 中 Fe_1 位置, 界面电子密度 $\rho_{(\bar{1}12)}^{\alpha-Fe-C-M}$ 的计算与上述相同。

5.5.2 屈氏体中 θ -Fe₃C、 θ -(FeM)₃C(001) 晶面电子密度的计算

由于 θ -Fe₃C 和 θ -(FeM)₃C(001) 晶面上没有原子，为此计算 (001) 面上的电子结构时，刘志林，孙振国，李志林对图 5-3 所示的晶胞做如下处理：

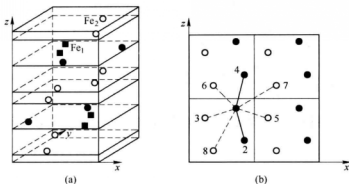


图 5-3 θ -Fe₃C 和 θ -(FeM)₃C(001) 晶面电子结构计算模型

(a) θ -Fe₃C 和 θ -(FeM)₃C(001) 晶胞；(b) (001) 晶面的键络和电子分布

(1) 将 (001) 面的上层原子面 $z = 1.065c$ (或 $0.065c$) 和下层原子面 $z = 0.935c$ 合为一起近似看做 θ -(FeM)₃C 的 (001) 面。

(2) 将 $z = 1.065c$ 和 $z = 0.935c$ 两层面上所有原子间所成的键视为 (001) 面的键络。这样处理后 θ -(FeM)₃C(001) 面上的键络便如图 5-3 (b) 所示。晶格参数 $a = 0.45144\text{nm}$, $b = 0.50787\text{nm}$, $c = 0.67297\text{nm}$ 。(001) 面上共有 5 种键，同一层上只有 1 种键，相当于相空间电子结构中的 $\overline{D}_{n14}^{\text{Fe}^2-\text{Fe}^2}$ ，上、下面原子间形成 4 种键，分别相当于相空间电子结构中的 $\overline{D}_{n9}^{\text{Fe}^2-\text{Fe}^2}$ 、 $\overline{D}_{n10}^{\text{Fe}^2-\text{Fe}^2}$ 、 $\overline{D}_{n19}^{\text{Fe}^2-\text{Fe}^2}$ 及 $\overline{D}_{n20}^{\text{Fe}^2-\text{Fe}^2}$ 即：

$$\overline{D}_{n14}^{(1-2)(1-4)} = [(0.833 - 0.667)^2 a^2 + (0.817 - 0.317)^2 b^2]^{1/2} = 0.26476\text{nm}$$

$$I_{14} = 4 \times 2 \times 1 = 8$$

$$\overline{D}_{n9}^{(1-3)(1-5)} = [(0.667 - 0.167)^2 a^2 + (0.817 - 0.683)^2 b^2 + (0.13c)^2]^{1/2} = 0.25147\text{nm}$$

$$I_9 = 4 \times 2 \times 1 = 8$$

$$\overline{D}_{n10}^{(1-6)} = [(0.667 - 0.333)^2 a^2 + (1.183 - 0.817)^2 b^2 + (0.13c)^2]^{1/2} = 0.25483\text{nm}$$

$$I_{10} = 4 \times 1 \times 1 = 4$$

$$\overline{D}_{n19}^{(1-7)} = [(1.333 - 0.667)^2 a^2 + (1.183 - 0.817)^2 b^2 + (0.13c)^2]^{1/2} = 0.36414\text{nm}$$

$$I_{19} = 4 \times 1 \times 1 = 4$$

$$\overline{D}_{n20}^{(1-8)} = [(0.667 - 0.333)^2 a^2 + (0.817 - 0.183)^2 b^2 + (0.13c)^2]^{1/2} = 0.36615\text{nm}$$

$$I_{20} = 4 \times 1 \times 1 = 4$$

(001) 晶面的面积为:

$$S_{(001)}^{\theta - \text{Fe}_3\text{C}} = ab$$

晶面上共价电子总数为:

$$\sum n_c^{(001)} = n_{14}I_{14} + n_9I_9 + n_{10}I_{10} + n_{19}I_{19} + n_{20}I_{20}$$

由于 n_{14} 、 n_9 、 n_{10} 、 n_{19} 、 n_{20} 在 5.3 节中已经计算, 所以 $\theta - \text{Fe}_3\text{C}$ 和 $\theta - (\text{FeM})_3\text{C}$ 的 (001) 面电子密度 $\rho_{(001)}$ 可以计算, 即:

$$\rho_{(001)}^{\theta - \text{Fe}_3\text{C}} = \frac{\sum n_c^{(001)}}{S_{(001)}} = \frac{n_{14}I_{14} + n_9I_9 + n_{10}I_{10} + n_{19}I_{19} + n_{20}I_{20}}{ab} \quad (5-4)$$

5.5.3 $\alpha_{(\bar{1}12)}/\theta - \text{Fe}_3\text{C}_{(001)}$ 界面电子密度差统计值 $\Delta\rho'$ 及原子状态组数 σ 的计算

$\alpha_{(\bar{1}12)}$ 即 $\alpha - \text{Fe} - \text{C}_{(\bar{1}12)}$ 与 $\theta - \text{Fe}_3\text{C}$ 界面电子密度差可以计算为:

$$\Delta\rho_{(\bar{1}12)/(001)}^{\alpha - \text{Fe} - \text{C}/\theta - \text{Fe}_3\text{C}} = \frac{|\rho_{(\bar{1}12)}^{\alpha - \text{Fe} - \text{C}} - \rho_{(001)}^{\theta - \text{Fe}_3\text{C}}|}{\frac{1}{2}(\rho_{(\bar{1}12)}^{\alpha - \text{Fe} - \text{C}} + \rho_{(001)}^{\theta - \text{Fe}_3\text{C}})} \times 100\%$$

式中, $\rho_{(\bar{1}12)}^{\alpha - \text{Fe} - \text{C}}$ 、 $\rho_{(001)}^{\theta - \text{Fe}_3\text{C}}$ 式 (5-3)、式 (5-4) 已经给出。

界面上可能存在的原子状态组数 σ 可计算为:

$$\sigma = \sigma_N^{\alpha - \text{Fe} - \text{C}} \cdot \sigma_N^{\theta - \text{Fe}_3\text{C}}$$

式中, $\sigma_N^{\alpha - \text{Fe} - \text{C}}$ 第 3 章已经计算, $\sigma_N^{\theta - \text{Fe}_3\text{C}}$ 在 5.3 节中已经计算。

当有合金元素存在时, 计算公式为:

$$\Delta\rho_{(\bar{1}12)/(001)}^{\alpha - \text{Fe} - \text{C} - \text{M}/\theta - (\text{FeM})_3\text{C}} = \frac{|\rho_{(\bar{1}12)}^{\alpha - \text{Fe} - \text{C} - \text{M}} - \rho_{(001)}^{\theta - (\text{FeM})_3\text{C}}|}{\frac{1}{2}(\rho_{(\bar{1}12)}^{\alpha - \text{Fe} - \text{C} - \text{M}} + \rho_{(001)}^{\theta - (\text{FeM})_3\text{C}})} \times 100\% \quad (5-5)$$

$$\sigma = \sigma_N^{\alpha - \text{Fe} - \text{C} - \text{M}} \cdot \sigma_N^{\theta - (\text{FeM})_3\text{C}} \quad (5-6)$$

界面上电子密度差的统计值 $\Delta\rho'$ 为:

$$\Delta\rho' = \sum_{i=1}^{\sigma} \Delta\rho_i C_i \quad (5-7)$$

$$C_i = \frac{1}{\sigma}$$

式中, $\Delta\rho'$ 为界面上某一原子组态 σ_i 时的界面电子密度差; C_i 为该组态出现的几率。

5.5.4 屈氏体相及相界面的电子结构参数

对于含少量微合金元素 Cr、Ni 的 0.45% C 的钢, α 相中各结构单元的 n'_A 、 σ_N 第 3 章已经计算, 结果见表 5-8。

表 5-8 屈氏体中 α 相各结构单元的 n'_A 及 σ_N (0.45% C)

结构单元	n'_A	σ_N
α -Fe-C	1.03880	10629
α -Fe-C-Mn	1.06070	11376
α -Fe-C-Si	1.31913	2749
α -Fe-C-Ni	1.28491	10403
α -Fe-C-Cr	1.26670	9137

θ -Fe₃C 相各结构单元的 n'_A 、 σ_N 见表 5-6。按上述方法计算的 α 相与 θ -Fe₃C 相界面的 $\Delta\rho'$ 、 σ 值见表 5-9。同样方法计算 α -Fe/ θ -Fe₃C 的 $\Delta\rho'$ 、 σ 值见表 5-10。

表 5-9 屈氏体中 α 相与 θ -Fe₃C 相界面的 $\Delta\rho'$ 、 σ 值 (0.45% C)

结构单元	$\Delta\rho'/\%$	σ
α -Fe-C/ θ -Fe ₃ C	194.64109	4719276
α -Fe-C-Mn/ θ -(FeMn) ₃ C	194.92655	5392224
α -Fe-C-Si/ θ -(FeSi) ₃ C	191.21153	307888
α -Fe-C-Ni/ θ -(FeNi) ₃ C	193.86391	4005155
α -Fe-C-Cr/ θ -(FeCr) ₃ C	191.76431	3727896

表 5-10 α -Fe/ θ -Fe₃C 相界面的 $\Delta\rho'$ 、 σ 值 (0.45% C)

结构单元	$\Delta\rho'/\%$	σ
α -Fe/ θ -Fe ₃ C	199.80445	29748
α -Fe/ θ -(FeMn) ₃ C	199.81505	31758
α -Fe/ θ -(FeSi) ₃ C	199.68821	7504
α -Fe/ θ -(FeNi) ₃ C	199.77016	25795
α -Fe/ θ -(FeCr) ₃ C	199.69930	27336

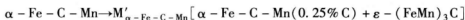
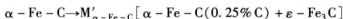
5.6 马氏体中温回火时的相变

表 5-11 为第 4 章计算的马氏体各结构单元最强键键能的统计值 E'_A 。为了便于比较, 将第 4 章计算的 $\varepsilon - \text{Fe}_3\text{C}$ 和合金 $\varepsilon - (\text{FeM})_3\text{C}$ 的最强键键能的统计值也汇总在表 5-11 内。

表 5-11 $\alpha - \text{Fe} - \text{C}$ 、 $\alpha - \text{Fe} - \text{C} - \text{M}$ 、 $\varepsilon - \text{Fe}_3\text{C}$ 、 $\varepsilon - (\text{FeM})_3\text{C}$ 晶胞的 E'_A 值 (0.45% C)

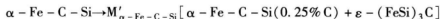
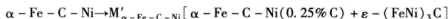
结构单元	E'_A	结构单元	E'_A
$\alpha - \text{Fe} - \text{C}$	204.46787	$\varepsilon - \text{Fe}_3\text{C}$	145.90585
$\alpha - \text{Fe} - \text{C} - \text{Mn}$	201.04814	$\varepsilon - (\text{FeMn})_3\text{C}$	144.65926
$\alpha - \text{Fe} - \text{C} - \text{Si}$	243.98413	$\varepsilon - (\text{FeSi})_3\text{C}$	149.37559
$\alpha - \text{Fe} - \text{C} - \text{Ni}$	234.92278	$\varepsilon - (\text{FeNi})_3\text{C}$	142.71124
$\alpha - \text{Fe} - \text{C} - \text{Cr}$	272.21255	$\varepsilon - (\text{FeCr})_3\text{C}$	158.86341

如第 4 章所述, 表 5-11 中马氏体中共价键能较小的 $\alpha - \text{Fe} - \text{C}$ 、 $\alpha - \text{Fe} - \text{C} - \text{Mn}$ 结构单元, 低温回火时已经分解为回火马氏体, 即:



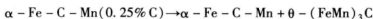
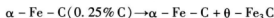
键能较大的 $\alpha - \text{Fe} - \text{C} - \text{Ni}$ 、 $\alpha - \text{Fe} - \text{C} - \text{Si}$ 、 $\alpha - \text{Fe} - \text{C} - \text{Cr}$ 结构单元不发生相变。

中温回火时, 由于相变驱动力的增加, 键能较大的 $\alpha - \text{Fe} - \text{C} - \text{Ni}$ 、 $\alpha - \text{Fe} - \text{C} - \text{Si}$ 结构单元发生分解, 转变产物也为回火马氏体, 即:



键能更大的 $\alpha - \text{Fe} - \text{C} - \text{Cr}$ 结构单元不发生相变。

与此同时, 低温回火时形成的回火马氏体 $\text{M}'_{\alpha - \text{Fe} - \text{C}}$ 、 $\text{M}'_{\alpha - \text{Fe} - \text{C} - \text{Mn}}$ 继续分解,



$\varepsilon - \text{Fe}_3\text{C}$ 和 $\varepsilon - (\text{FeMn})_3\text{C}$ 将分别转变为 $\theta - \text{Fe}_3\text{C}$ 和 $\theta - (\text{FeMn})_3\text{C}$, 而淬火组织中的 $\alpha - \text{Fe} - \text{Mn}$ 、 $\alpha - \text{Fe} - \text{Si}$ 、 $\alpha - \text{Fe} - \text{Ni}$ 和 $\alpha - \text{Fe} - \text{Cr}$ 结构单元将部分消除淬火应力。中温转变结束时, 屈氏体的结构单元为尚有一定饱和度的 $\alpha - \text{Fe} - \text{C}$ 、 $\alpha - \text{Fe} - \text{C} - \text{Mn}$ 、 $\alpha - \text{Fe} - \text{C} - \text{Si}$ (0.25% C)、 $\alpha - \text{Fe} - \text{C} - \text{Ni}$ (0.25% C)、 $\alpha' - \text{Fe} - \text{C} - \text{Cr}$, 它们的 n'_A 及 σ_N 表 5-8 都已经给出。屈氏体中的相界面为 $\alpha - \text{Fe} - \text{C}/\theta - \text{Fe}_3\text{C}$ 、 $\alpha - \text{Fe} - \text{C} - \text{Mn}/\theta - (\text{FeMn})_3\text{C}$ 、 $\alpha - \text{Fe} - \text{C} - \text{Si}$ (0.25% C)/ $\varepsilon - (\text{FeSi})_3\text{C}$ 、 $\alpha - \text{Fe} - \text{C} - \text{Ni}$ (0.25% C)/ $\varepsilon - (\text{FeNi})_3\text{C}$, 它们的 $\Delta\rho'$ 及 σ 值在表 5-9 已经给出。

5.7 屈氏体强化机制的电子理论分析

5.7.1 固溶强化

屈氏体中的 $\alpha - \text{Fe} - \text{C}$ 、 $\alpha - \text{Fe} - \text{C} - \text{M}$ (M 为 Mn、Si、Ni、Cr) 结构单元为 C 及合金元素 M 在 $\alpha - \text{Fe}$ 中的固溶体, 强化系数 S 为各结构单元的 n'_A (见表 5-8) 与 $\alpha - \text{Fe}$ 的 n'_A (0.38554) 值之比, S 值第 3 章已经计算。为以下计算方便, 将 S 值列于表 5-12。

表 5-12 屈氏体中的固溶强化系数 S

结构单元	S
$\alpha - \text{Fe} - \text{C}$	2.69440
$\alpha - \text{Fe} - \text{C} - \text{Mn}$	2.75121
$\alpha - \text{Fe} - \text{C} - \text{Si}$	3.42151
$\alpha - \text{Fe} - \text{C} - \text{Ni}$	3.33275
$\alpha - \text{Fe} - \text{C} - \text{Cr}$	3.28552

5.7.2 界面强化

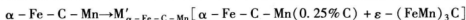
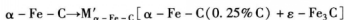
屈氏体中各含 C 结构单元析出的 $\theta - \text{Fe}_3\text{C}$ 分别和析出前的含 C 结构单元组成相界面, 相界面的电子密度差 $\Delta\rho'$ 表征着界面应力的的大小, 刘志林将其定义为界面强化系数 $S\%$, 即: $S\% = \Delta\rho'\%$, $\Delta\rho'$ 值表 5-9 和表 5-10 已经给出。

5.8 屈氏体的强化权重

屈氏体的强化权重就是屈氏体中 C 和合金元素 M 分别在 α 相及碳化物 ($\varepsilon - \text{Fe}_3\text{C}$ 、 $\theta - \text{Fe}_3\text{C}$) 中的权重。

5.8.1 C、Mn 的强化权重

依据第4章，低温回火时淬火马氏体中的 $\alpha - \text{Fe} - \text{C}$ 、 $\alpha - \text{Fe} - \text{C} - \text{Mn}$ 结构单元已经分解为回火马氏体 M' ，即：



回火马氏体 $M'_{\alpha - \text{Fe} - \text{C}}$ 中， $\varepsilon - \text{Fe}_3\text{C}$ 的权重 $W^{\varepsilon - \text{Fe}_3\text{C}} = 0.24522$ ， $\alpha - \text{Fe} - \text{C}$ (0.25% C) 的权重 $W^{\alpha - \text{Fe} - \text{C}(0.25\% \text{C})} = 1.14920 - 2 \times 0.24522 = 0.65876$ ，其中 1.14920 为淬火马氏体中 $\alpha - \text{Fe} - \text{C}$ 的权重，其计算见第3章；同理，回火马氏体 $M'_{\alpha - \text{Fe} - \text{C} - \text{Mn}}$ 中， $\varepsilon - (\text{FeMn})_3\text{C}$ 的权重 $W^{\varepsilon - (\text{FeMn})_3\text{C}} = 0.09568$ ， $\alpha - \text{Fe} - \text{C} - \text{Mn}$ (0.25% C) 的权重 $W^{\alpha - \text{Fe} - \text{C} - \text{Mn}(0.25\% \text{C})} = 0.24997$ 。

中温回火时，回火马氏体 M' 中的 $\alpha - \text{Fe} - \text{C}(0.25\% \text{C})$ 结构单元将析出 $\theta - \text{Fe}_3\text{C}$ ，析出的 C 的原子分数或权重 W_T^C 为：

$$W_T^C = \frac{W^{\alpha - \text{Fe} - \text{C}(0.25\% \text{C})} \times n_A^{\theta - \text{Fe}_3\text{C}}}{n_A^{\alpha - \text{Fe} - \text{C}(0.25\% \text{C})} + n_A^{\theta - \text{Fe}_3\text{C}}} \quad (5-8)$$

式中， $n_A^{\alpha - \text{Fe} - \text{C}(0.25\% \text{C})}$ 、 $n_A^{\theta - \text{Fe}_3\text{C}}$ 值分别见表 5-6 及表 5-8，代入数值则有：

$$W_T^C = \frac{0.65876 \times 0.88900}{1.03880 + 0.88900} = 0.30379$$

由于 $\theta - \text{Fe}_3\text{C}$ 析出时是独立“形核”，即 $\alpha - \text{Fe} - \text{C}$ 中的 C 首先溶解，再通过扩散形成 $\theta - \text{Fe}_3\text{C}$ 的晶核。1 个 Fe_3C 晶胞中有 4 个 C 原子，所以析出的 $\theta - \text{Fe}_3\text{C}$ 的权重 $W^{\theta - \text{Fe}_3\text{C}}$ 为：

$$W^{\theta - \text{Fe}_3\text{C}} = \frac{W_T^C}{4} = \frac{0.30379}{4} = 0.07595$$

与 $\theta - \text{Fe}_3\text{C}$ 相平衡的 $\alpha - \text{Fe} - \text{C}$ 的权重为：

$$W_T^{\alpha - \text{Fe} - \text{C}} = W^{\alpha - \text{Fe} - \text{C}(0.25\% \text{C})} - W_T^C = 0.65876 - 0.30379 = 0.35497$$

同理， $\alpha - \text{Fe} - \text{C} - \text{Mn}(0.25\% \text{C})$ 结构单元中温回火时， $\theta - (\text{FeMn})_3\text{C}$ 和与其相平衡的 $\alpha - \text{Fe} - \text{C} - \text{Mn}$ 的权重分别是：

$$W_T^{\theta - (\text{FeMn})_3\text{C}} = 0.02948$$

$$W_T^{\alpha - \text{Fe} - \text{C} - \text{Mn}} = 0.13206$$

与此同时，低温回火时析出的 $\varepsilon - \text{Fe}_3\text{C}$ 、 $\varepsilon - (\text{FeMn})_3\text{C}$ 将转变成 $\theta - \text{Fe}_3\text{C}$ 和 $\theta - (\text{FeMn})_3\text{C}$ ，它们的权重分别是：

$$W_{\text{T}}^{\varepsilon \rightarrow \theta - \text{Fe}_3\text{C}} = \frac{W^{\varepsilon - \text{Fe}_3\text{C}}}{2} = \frac{0.24522}{2} = 0.12261$$

$$W_{\text{T}}^{\varepsilon \rightarrow \theta - (\text{FeMn})_3\text{C}} = \frac{W^{\varepsilon - (\text{FeMn})_3\text{C}}}{2} = \frac{0.09568}{2} = 0.04784$$

为了以下计算方便, 将 W 的计算结果汇总在表 5-13 中。

表 5-13 中温转变时相的权重 (0.45% C)

权重符号	权重值	权重符号	权重值
$W^{\alpha \rightarrow \theta - \text{Fe}_3\text{C}}$	0.07595	$W^{\varepsilon \rightarrow \theta - (\text{FeMn})_3\text{C}}$	0.04784
$W^{\alpha \rightarrow \theta - (\text{FeMn})_3\text{C}}$	0.02948	$W_{\theta - \text{Fe}_3\text{C}}^{\alpha - \text{Fe} - \text{C}}$	0.35497
$W^{\varepsilon \rightarrow \theta - \text{Fe}_3\text{C}}$	0.12261	$W_{\theta - (\text{FeMn})_3\text{C}}^{\alpha - \text{Fe} - \text{C} - \text{Mn}}$	0.13206

注: 权重上角标意义:

1. $\alpha \rightarrow \theta - \text{Fe}_3\text{C}$ 表示从 $\alpha - \text{Fe} - \text{C}$ (0.25% C) 中析出的 $\theta - \text{Fe}_3\text{C}$, $W_{\theta - \text{Fe}_3\text{C}}^{\alpha - \text{Fe} - \text{C}}$ 表示与 $\theta - \text{Fe}_3\text{C}$ 相平衡的 $\alpha - \text{Fe} - \text{C}$ 相权重 (含 Mn 的角标意义相同);
2. $\varepsilon \rightarrow \theta - \text{Fe}_3\text{C}$ 表示 $\varepsilon - \text{Fe}_3\text{C}$ 聚合的 $\theta - \text{Fe}_3\text{C}$ (含 Mn 的角标意义相同)。

5.8.2 Si、Ni 的强化权重

由于淬火马氏体中的 $\alpha - \text{Fe} - \text{C} - \text{Si}$ 、 $\alpha - \text{Fe} - \text{C} - \text{Ni}$ 结构单元的 E'_A 较大 (见表 5-11), 低温回火时相变驱动不能打开 α 相的最强键络, 所以不能析出 $\varepsilon - \text{Fe}_3\text{C}$ 和 $\varepsilon - (\text{FeMn})_3\text{C}$ 。中温回火时由于相变驱动力增大, $\alpha - \text{Fe} - \text{C} - \text{Si}(\text{Ni})$ 结构单元便分解为回火马氏体, 即: $\alpha - \text{Fe} - \text{C} - \text{Si}(\text{Ni}) \rightarrow \alpha - \text{Fe} - \text{C} - \text{Si}(\text{Ni})$ (0.25% C) + $\varepsilon - [\text{FeSi}(\text{Ni})]_3\text{C}$ 。依据第 4 章, 析出的 $\varepsilon - [\text{FeSi}(\text{Ni})]_3\text{C}$ 中 C 的原子分数为:

$$W_{\varepsilon - (\text{FeSi})_3\text{C}}^{\text{C}} = \frac{W^{\alpha' - \text{Fe} - \text{C} - \text{Si}} \times n_{\text{A}}^{\varepsilon - (\text{FeSi})_3\text{C}}}{n_{\text{A}}^{\alpha' - \text{Fe} - \text{C} - \text{Si}} + n_{\text{A}}^{\varepsilon - (\text{FeSi})_3\text{C}}} \quad (5-9)$$

$$W_{\varepsilon - (\text{FeNi})_3\text{C}}^{\text{C}} = \frac{W^{\alpha' - \text{Fe} - \text{C} - \text{Ni}} \times n_{\text{A}}^{\varepsilon - (\text{FeNi})_3\text{C}}}{n_{\text{A}}^{\alpha' - \text{Fe} - \text{C} - \text{Ni}} + n_{\text{A}}^{\varepsilon - (\text{FeNi})_3\text{C}}} \quad (5-10)$$

式中, $W^{\alpha' - \text{Fe} - \text{C} - \text{Si}(\text{Ni})}$ 为淬火马氏体中 $\alpha' - \text{Fe} - \text{C} - \text{Si}$ 及 $\alpha' - \text{Fe} - \text{C} - \text{Ni}$ 的权重, $W^{\alpha' - \text{Fe} - \text{C} - \text{Si}} = 0.34471$, $W^{\alpha' - \text{Fe} - \text{C} - \text{Ni}} = 0.06259$, 具体计算见第 3 章, $n_{\text{A}}^{\varepsilon - (\text{FeSi})_3\text{C}} = 0.78070$, $n_{\text{A}}^{\varepsilon - (\text{FeNi})_3\text{C}} = 0.84774$, $n_{\text{A}}^{\alpha' - \text{Fe} - \text{C} - \text{Si}} = 1.31913$, $n_{\text{A}}^{\alpha' - \text{Fe} - \text{C} - \text{Ni}} = 1.28491$ 的值分别见表 4-4 和表 5-9, 代入式 (5-10) 有:

$$W_{\varepsilon - (\text{FeSi})_3\text{C}}^{\text{C}} = 0.12816$$

$$W_{\varepsilon - (\text{FeNi})_3\text{C}}^{\text{C}} = 0.02488$$

于是, 屈氏体中 $\varepsilon - [\text{FeSi}(\text{Ni})]_3\text{C}$ 的权重为:

$$W_{\varepsilon - (\text{FeSi})_3\text{C}} = \frac{W_{\varepsilon - (\text{FeSi})_3\text{C}}^{\text{C}}}{2} = \frac{0.12816}{2} = 0.06408$$

$$W_{\varepsilon - (\text{FeNi})_3\text{C}} = \frac{W_{\varepsilon - (\text{FeNi})_3\text{C}}^{\text{C}}}{2} = \frac{0.02488}{2} = 0.01244$$

$\alpha' - \text{Fe} - \text{C} - \text{Si}(\text{Ni})$ (0.25% C) 的权重为:

$$W_{\text{T}}^{\alpha - \text{Fe} - \text{C} - \text{Si}(0.25\% \text{C})} = W^{\alpha' - \text{Fe} - \text{C} - \text{Si}} - W_{\varepsilon - (\text{FeSi})_3\text{C}}^{\text{C}}$$

$$W_{\text{T}}^{\alpha - \text{Fe} - \text{C} - \text{Ni}(0.25\% \text{C})} = W^{\alpha' - \text{Fe} - \text{C} - \text{Ni}} - W_{\varepsilon - (\text{FeNi})_3\text{C}}^{\text{C}}$$

代入数值有:

$$W_{\text{T}}^{\alpha - \text{Fe} - \text{C} - \text{Si}(0.25\% \text{C})} = 0.21655$$

$$W_{\text{T}}^{\alpha - \text{Fe} - \text{C} - \text{Ni}(0.25\% \text{C})} = 0.03771$$

5.8.3 Cr 的强化权重

由于 $\alpha - \text{Fe} - \text{C} - \text{Cr}$ 的 E_A' 值太大 (见表 5-11), 中温回火的驱动力也不足以打开 $\alpha - \text{Fe} - \text{C} - \text{Cr}$ 的最强键, 所以 $\alpha - \text{Fe} - \text{C} - \text{Cr}$ 结构单元仍不能发生相变, 还保持 $W_{\text{T}}^{\alpha - \text{Fe} - \text{C} - \text{Cr}} = W^{\alpha' - \text{Fe} - \text{C} - \text{Cr}}$ 的权重不变。为了以下计算方便, 将 W 计算汇总在表 5-14 中。

表 5-14 中温回火转变时相的权重 (0.45% C)

权重符号	权重值	权重符号	权重值
$W_{\varepsilon - (\text{FeSi})_3\text{C}}$	0.06408	$W^{\alpha - \text{Fe} - \text{C} - \text{Si}(0.25\% \text{C})}$	0.21655
$W_{\varepsilon - (\text{FeNi})_3\text{C}}$	0.01244	$W^{\alpha - \text{Fe} - \text{C} - \text{Ni}(0.25\% \text{C})}$	0.03771

5.9 中温回火强度计算

5.9.1 含 C、Mn 结构单元中温回火时强度变化量的计算

如前所示, 中温回火时低温回火形成的 $\varepsilon - \text{Fe}_3\text{C}$ 和 $\varepsilon - (\text{FeMn})_3\text{C}$ 将形成 $\theta - [\text{Fe}(\text{Mn})]_3\text{C}$, 并形成 $\alpha - \text{Fe} - \text{C}/\theta - \text{Fe}_3\text{C}$, $\alpha - \text{Fe} - \text{C} - \text{Mn}/\theta - (\text{FeMn})_3\text{C}$ 相界面, 产生界面强化。界面强化的强度增量 $\Delta\sigma_{b(\varepsilon \rightarrow \theta - \text{Fe}_3\text{C})}^{\alpha - \text{Fe} - \text{C}/\theta - \text{Fe}_3\text{C}}$ 、 $\Delta\sigma_{b(\varepsilon \rightarrow \theta - (\text{FeMn})_3\text{C})}^{\alpha - \text{Fe} - \text{C} - \text{Mn}/\theta - (\text{FeMn})_3\text{C}}$ 可按公式:

$$\Delta\sigma_{b(\varepsilon \rightarrow \theta - [\text{Fe}(\text{Mn})]_3\text{C})}^{\alpha - \text{Fe} - \text{C} - (\text{Mn})/\theta - [\text{Fe}(\text{Mn})]_3\text{C}} = \Delta\sigma_b^{\alpha - \text{Fe}} \times S^{\alpha - \text{Fe} - \text{C} - (\text{Mn})} \times$$

$$\Delta\rho'^{\alpha - \text{Fe} - \text{C} - (\text{Mn})/\theta - [\text{Fe}(\text{Mn})]_3\text{C}} \times W^{\varepsilon \rightarrow \theta - [\text{Fe}(\text{Mn})]_3\text{C}}$$

计算, 其中, $\sigma_b^{\alpha - \text{Fe}}$ 为 $\alpha - \text{Fe}$ 的最低强度, $\sigma_b^{\alpha - \text{Fe}} = 165\text{MPa}$; S 值见表 5-12, $\Delta\rho'$ 值见表 5-9; W 值见表 5-13, 代入数值则有:

$$\Delta\sigma_{b(\varepsilon \rightarrow \theta - \text{Fe}_3\text{C})}^{\alpha - \text{Fe} - \text{C}/\theta - \text{Fe}_3\text{C}} = 165 \times 2.69440 \times 1.94641 \times 0.12261 = 106.09776\text{MPa}$$

$$\Delta\sigma_{b(\varepsilon \rightarrow \theta - (\text{FeMn})_3\text{C})}^{\alpha - \text{Fe} - \text{C} - \text{Mn}/\theta - (\text{FeMn})_3\text{C}} = 165 \times 2.75121 \times 1.94927 \times 0.04784 = 42.33220\text{MPa}$$

中温回火时, $\alpha - \text{Fe} - \text{C}$ (0.25% C)、 $\alpha - \text{Fe} - \text{C} - \text{Mn}$ (0.25% C) 结构单元将析出 $\theta - \text{Fe}_3\text{C}$ 及 $\theta - (\text{FeMn})_3\text{C}$ 。 $\theta - \text{Fe}_3\text{C}$ 、 $\theta - (\text{FeMn})_3\text{C}$ 分别与剩余 $\alpha - \text{Fe} - \text{C}$ 、 $\alpha - \text{Fe} - \text{C} - \text{Mn}$ 组成 $\alpha - \text{Fe} - \text{C}/\theta - \text{Fe}_3\text{C}$ 、 $\alpha - \text{Fe} - \text{C} - \text{Mn}/\theta - (\text{FeMn})_3\text{C}$ 相界面产生界面强化, 按文献 [4] 或文献 [16 ~ 23], 界面强化的强度增量 $\Delta\sigma_{b(\alpha \rightarrow \theta - \text{Fe}_3\text{C})}^{\alpha - \text{Fe} - \text{C}/\theta - \text{Fe}_3\text{C}}$ 、 $\Delta\sigma_{b(\alpha \rightarrow \theta - (\text{FeMn})_3\text{C})}^{\alpha - \text{Fe} - \text{C} - \text{Mn}/\theta - (\text{FeMn})_3\text{C}}$ 按公式:

$$\Delta\sigma_{b(\alpha \rightarrow \theta - [\text{Fe}(\text{Mn})]_3\text{C})}^{\alpha - \text{Fe} - \text{C} - (\text{Mn})/\theta - [\text{Fe}(\text{Mn})]_3\text{C}} = \Delta\sigma_b^{\alpha - \text{Fe}} \times S^{\alpha - \text{Fe} - \text{C} - (\text{Mn})} \times$$

$$S^{\alpha - \text{Fe} - \text{C} - (\text{Mn})/\theta - [\text{Fe}(\text{Mn})]_3\text{C}} \times W^{\alpha \rightarrow \theta - [\text{Fe}(\text{Mn})]_3\text{C}}$$

计算, 其中 $S^{\alpha - \text{Fe} - \text{C} - (\text{Mn})}$ (见表 5-12), $S^{\alpha - \text{Fe} - \text{C}/\theta - \text{Fe}_3\text{C}}$ ($\Delta\rho'$) (见表 5-9), $W^{\alpha \rightarrow \theta - \text{Fe}_3\text{C}(\text{Mn})}$ (见表 5-13), 代入数值有:

$$\Delta\sigma_{b(\alpha \rightarrow \theta - \text{Fe}_3\text{C})}^{\alpha - \text{Fe} - \text{C}/\theta - \text{Fe}_3\text{C}} = 165 \times 2.69440 \times 1.94641 \times 0.07595 = 65.72160\text{MPa}$$

$$\Delta\sigma_{b(\alpha \rightarrow \theta - (\text{FeMn})_3\text{C})}^{\alpha - \text{Fe} - \text{C} - \text{Mn}/\theta - (\text{FeMn})_3\text{C}} = 165 \times 2.75121 \times 1.94927 \times 0.02948 = 26.08598\text{MPa}$$

与 $\theta - \text{Fe}_3\text{C}$ 及 $\theta - (\text{FeMn})_3\text{C}$ 相平衡的 $\alpha - \text{Fe} - \text{C}$ 、 $\alpha - \text{Fe} - \text{C} - \text{Mn}$ 结构单元的强度增量 $\Delta\sigma_b^{\alpha - \text{Fe} - \text{C}}$ 、 $\Delta\sigma_b^{\alpha - \text{Fe} - \text{C} - \text{Mn}}$, 按下式计算:

$$\Delta\sigma_b^{\alpha-\text{Fe}-\text{C}-(\text{Mn})} = \sigma_b^{\alpha'-\text{Fe}} \times (S^{\alpha-\text{Fe}-\text{C}-(\text{Mn})} - 1) \times W^{\alpha-\text{Fe}-\text{C}-(\text{Mn})}$$

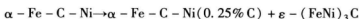
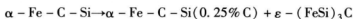
式中, 强化系数 $S^{\alpha-\text{Fe}-\text{C}-(\text{Mn})}$ (见表 5-14), $W^{\alpha-\text{Fe}-\text{C}-(\text{Mn})}$ (见表 5-12), 代入数值则有:

$$\Delta\sigma_b^{\alpha-\text{Fe}-\text{C}} = 307 \times (2.69440 - 1) \times 0.35497 = 184.64858 \text{ MPa}$$

$$\Delta\sigma_b^{\alpha-\text{Fe}-\text{C}-\text{Mn}} = 307 \times (2.75121 - 1) \times 0.13206 = 70.99829 \text{ MPa}$$

5.9.2 含 Si、Ni 结构单元强度变化量的计算

由于 E'_A 值较大, 低温回火时不能分解的 $\alpha-\text{Fe}-\text{C}-\text{Si}$ 、 $\alpha-\text{Fe}-\text{C}-\text{Ni}$ 结构单元中温回火时将分解成回火马氏体, $M'_{\alpha-\text{Fe}-\text{C}-\text{Si}}$ 、 $M'_{\alpha-\text{Fe}-\text{C}-\text{Ni}}$, 即:



$\varepsilon - (\text{FeSi})_3\text{C}$ 、 $\varepsilon - (\text{FeNi})_3\text{C}$ 与基体共格, 相界面 $\alpha-\text{Fe}-\text{C}-\text{Si}/\varepsilon - (\text{FeSi})_3\text{C}$ 、 $\alpha-\text{Fe}-\text{C}-\text{Ni}/\varepsilon - (\text{FeNi})_3\text{C}$ 的电子密度差 $\Delta\rho'$ 分别为 $\Delta\rho'_{\alpha-\text{Fe}-\text{C}-\text{Si}/\varepsilon - (\text{FeSi})_3\text{C}} = 47.93724\%$ 、 $\Delta\rho'_{\alpha-\text{Fe}-\text{C}-\text{Ni}/\varepsilon - (\text{FeNi})_3\text{C}} = 41.08692\%$ (见表 4-4)。产生的界面强化强度增量可按以下公式计算:

$$\Delta\sigma_b^{\alpha-\text{Fe}-\text{C}-\text{Si}/\varepsilon - (\text{FeSi})_3\text{C}} = \sigma_b^{\alpha'-\text{Fe}} \times (S^{\alpha-\text{Fe}-\text{C}-\text{Si}} - 1) \times \Delta\rho'_{\alpha-\text{Fe}-\text{C}-\text{Si}/\varepsilon - (\text{FeSi})_3\text{C}} \times W^{\varepsilon - (\text{FeSi})_3\text{C}}$$

$$\Delta\sigma_b^{\alpha-\text{Fe}-\text{C}-\text{Ni}/\varepsilon - (\text{FeNi})_3\text{C}} = \sigma_b^{\alpha'-\text{Fe}} \times (S^{\alpha-\text{Fe}-\text{C}-\text{Ni}} - 1) \times \Delta\rho'_{\alpha-\text{Fe}-\text{C}-\text{Ni}/\varepsilon - (\text{FeNi})_3\text{C}} \times W^{\varepsilon - (\text{FeNi})_3\text{C}}$$

式中, $S^{\alpha-\text{Fe}-\text{C}-\text{Si}(\text{Ni})}$ (见表 5-12), $\Delta\rho'_{\alpha-\text{Fe}-\text{C}-\text{Si}(\text{Ni})/\varepsilon - [\text{FeSi}(\text{Ni})]_3\text{C}}$ (见上文), $W^{\varepsilon - [\text{FeSi}(\text{Ni})]_3\text{C}}$ 值 (见表 5-14), 代入数值则有:

$$\Delta\sigma_b^{\alpha-\text{Fe}-\text{C}-\text{Si}/\varepsilon - (\text{FeSi})_3\text{C}} = 307 \times (3.42151 - 1) \times 0.47937 \times 0.06408 = 22.83589 \text{ MPa}$$

$$\Delta\sigma_b^{\alpha-\text{Fe}-\text{C}-\text{Ni}/\varepsilon - (\text{FeNi})_3\text{C}} = 307 \times (3.33275 - 1) \times 0.41087 \times 0.01244 = 3.66042 \text{ MPa}$$

回火马氏体的强度增量应为:

$$\Delta\sigma_b^{M'_{\alpha-\text{Fe}-\text{C}-\text{Si}}} = \Delta\sigma_b^{\alpha'-\text{Fe}-\text{C}-\text{Si}} + \Delta\sigma_b^{\alpha-\text{Fe}-\text{C}-\text{Si}/\varepsilon - (\text{FeSi})_3\text{C}}$$

$$\Delta\sigma_b^{M'_{\alpha-\text{Fe}-\text{C}-\text{Ni}}} = \Delta\sigma_b^{\alpha'-\text{Fe}-\text{C}-\text{Ni}} + \Delta\sigma_b^{\alpha-\text{Fe}-\text{C}-\text{Ni}/\varepsilon - (\text{FeNi})_3\text{C}}$$

式中, $\Delta\sigma_b^{\alpha'-\text{Fe}-\text{C}-\text{Si}}$ 、 $\Delta\sigma_b^{\alpha'-\text{Fe}-\text{C}-\text{Ni}}$ 分别为 256.25864 MPa 和 44.82409 MPa, 具

体计算见第3章。

于是 Si、Ni 中温回火形成的回火马氏体强度为：

$$\Delta\sigma_b^{M_{\alpha'-Fe-C-Si}} = 256.25864 + 22.83589 = 279.09453 \text{ MPa}$$

$$\Delta\sigma_b^{M_{\alpha'-Fe-C-Ni}} = 44.82409 + 3.66042 = 48.48451 \text{ MPa}$$

5.9.3 α -Fe-M 结构单元强度变化量的计算

中温回火时 α' -Fe-M 结构单元的淬火应力已经消除，变为 α -Fe-M 结构单元， α -Fe 的强度可取其最高强度 275MPa，于是 α -Fe-M 结构单元的强度增量变为 $\Delta\sigma_b^{\alpha-Fe-M} = \frac{275}{307} \times \Delta\sigma_b^{\alpha'-Fe-M} = 0.89577 \times 33.86511 = 30.33535 \text{ MPa}$ 。

其中 $\Delta\sigma_b^{\alpha'-Fe-M}$ 第3章已经计算过。同理， α' -Fe/ α' -Fe-M 界面变为 α -Fe/ α -Fe-M 界面，界面强度增量为 $\Delta\sigma_b^{\alpha-Fe/\alpha-Fe-M} = \frac{275}{307} \times \Delta\sigma_b^{\alpha'-Fe/\alpha'-Fe-M} = 0.89577 \times 9.95649 = 8.91873 \text{ MPa}$ ，其中， $\Delta\sigma_b^{\alpha'-Fe/\alpha'-Fe-M}$ 已于第3章计算过。

5.9.4 含 Cr 结构单元强度的变化量

中温回火时， α' -Fe-C-Cr、 α' -Fe/ α' -Fe-C-Cr 结构单元不发生相变，仍保持原来的强度。

5.9.5 中温回火转变产物强度的计算

中温回火后的强度为上述结构单元的强度增量与基体 α -Fe 相强度之和，结果汇总在表 5-15 中，为便于比较，表 5-15 中也汇总了淬火时各结构单元的强度增量。

表 5-15 45 钢中温回火的强度值 (0.45% C)

淬火结构单元及强度 $\Delta\sigma_b$		中温回火结构单元及强度 $\Delta\sigma_b$	
$\alpha' - \text{Fe} - \text{C}$	597. 79178	$\varepsilon \rightarrow \theta - \text{Fe}_3\text{C}$	106. 09776
		$\varepsilon \rightarrow \theta - (\text{FeMn})_3\text{C}$	42. 33220
$\alpha' - \text{Fe} - \text{C} - \text{Mn}$	237. 26848	$\alpha \rightarrow \theta - \text{Fe}_3\text{C}$	65. 72160
		$\alpha \rightarrow \theta - (\text{FeMn})_3\text{C}$	26. 08598
		$\alpha - \text{Fe} - \text{C}$	184. 64858
		$\alpha - \text{Fe} - \text{C} - \text{Mn}$	70. 99829
		ΣM	495. 88441

续表 5-15

淬火结构单元及强度 $\Delta\sigma_s$		中温回火结构单元及强度 $\Delta\sigma_s$	
$\alpha' - \text{Fe} - \text{C} - \text{Si}$	256.25864	$\alpha - \text{Fe} - \text{C} - \text{Si}(0.25\% \text{C}) + \varepsilon - (\text{FeSi})_3\text{C}$	279.09453
$\alpha' - \text{Fe} - \text{C} - \text{Ni}$	44.82409	$\alpha - \text{Fe} - \text{C} - \text{Ni}(0.25\% \text{C}) + \varepsilon - (\text{FeNi})_3\text{C}$	48.48451
$\alpha' - \text{Fe} - \text{C} - \text{Cr}$	43.43944	$\alpha' - \text{Fe} - \text{C} - \text{Cr}$	43.43944
$\alpha' - \text{Fe} - \text{M}$ (M 为 Mn、Si、Ni、Cr)	33.86511	$\alpha' - \text{Fe} - \text{M}$	30.33535
$\alpha' - \text{Fe}/\alpha' - \text{Fe} - \text{C}$	3.46232	—	—
$\alpha' - \text{Fe}/\alpha' - \text{Fe} - \text{C} - \text{M}$ (M 为 Mn、Si、Ni)	2.17870	—	—
$\alpha' - \text{Fe}/\alpha' - \text{Fe} - \text{M}$ (M 为 Mn、Si、Ni、Cr)	9.95649	$\alpha - \text{Fe}/\alpha - \text{Fe} - \text{M}$	8.91873
$\alpha' - \text{Fe}/\alpha' - \text{Fe} - \text{C} - \text{Cr}$	0.16351	$\alpha - \text{Fe}/\alpha' - \text{Fe} - \text{C} - \text{Cr}$	0.16351
基体 $\alpha - \text{Fe}$	307 × 96.51854%	基体 $\alpha - \text{Fe}$	275 × 96.51854%
$\Delta\sigma_b^I = 1525.52048$		$\Delta\sigma_b^I = 1171.74647$	

5.10 中温回火转变伸长率的计算

5.10.1 含 C、Mn 结构单元伸长率的计算

伸长率与强化系数 $\Delta\rho'$ 成反比, 中温回火时由 $\varepsilon - \text{Fe}_3\text{C}$ 和 $\varepsilon - (\text{FeMn})_3\text{C}$ 形成的 $\theta - \text{Fe}_3\text{C}$ 和 $\theta - (\text{FeMn})_3\text{C}$ 产生的伸长率可按公式:

$$\Delta\delta_{\varepsilon \rightarrow \theta - \text{Fe}_3\text{C}}^{\alpha - \text{Fe} - \text{C}/\theta - \text{Fe}_3\text{C}} = \frac{\delta^{\alpha - \text{Fe}}}{S^{\alpha - \text{Fe} - \text{C}}} \times \frac{1}{\Delta\rho'_{\alpha - \text{Fe} - \text{C}/\theta - \text{Fe}_3\text{C}}} \times W^{\varepsilon \rightarrow \theta - \text{Fe}_3\text{C}}$$

$$\Delta\delta_{\varepsilon \rightarrow \theta - (\text{FeMn})_3\text{C}}^{\alpha - \text{Fe} - \text{C} - \text{Mn}/\theta - (\text{FeMn})_3\text{C}} = \frac{\delta^{\alpha - \text{Fe}}}{S^{\alpha - \text{Fe} - \text{C} - \text{Mn}}} \times \frac{1}{\Delta\rho'_{\alpha - \text{Fe} - \text{C} - \text{Mn}/\theta - (\text{FeMn})_3\text{C}}} \times W^{\varepsilon \rightarrow \theta - (\text{FeMn})_3\text{C}}$$

式中, $\delta^{\alpha - \text{Fe}}$ 为 $\alpha - \text{Fe}$ 的最小伸长率, $\Delta\delta^{\alpha - \text{Fe}} = 30\%$; S 值见表 5-12; $\Delta\rho'$ 值见表 5-9; W 值见表 5-13, 代入数值有:

$$\Delta\delta_{\varepsilon \rightarrow \theta - \text{Fe}_3\text{C}}^{\alpha - \text{Fe} - \text{C}/\theta - \text{Fe}_3\text{C}} = \frac{30}{2.69440} \times \frac{1}{1.94641} \times 0.12261 = 0.70138\%$$

$$\Delta\delta_{\varepsilon \rightarrow \theta - (\text{FeMn})_3\text{C}}^{\alpha - \text{Fe} - \text{C} - \text{Mn}/\theta - (\text{FeMn})_3\text{C}} = \frac{30}{2.75121} \times \frac{1}{1.94927} \times 0.04784 = 0.26762\%$$

从 $\alpha - \text{Fe} - \text{C}$ (0.25% C) 和 $\alpha - \text{Fe} - \text{C} - \text{Mn}$ (0.25% C) 结构单元中析出的 $\theta -$

Fe_3C 和 $\theta - (\text{FeMn})_3\text{C}$ 的伸长率为:

$$\Delta\delta_{\alpha 0.25\% \text{ C} \rightarrow \theta - \text{Fe}_3\text{C}}^{\alpha - \text{Fe} - \text{C}/\theta - \text{Fe}_3\text{C}} = \frac{\delta^{\alpha - \text{Fe}}}{S^{\alpha - \text{Fe} - \text{C}}} \times \frac{1}{\Delta\rho'_{\alpha - \text{Fe} - \text{C}/\theta - \text{Fe}_3\text{C}}} \times W^{\alpha \rightarrow \theta - \text{Fe}_3\text{C}}$$

$$\Delta\delta_{\alpha 0.25\% \text{ C} \rightarrow \theta - (\text{FeMn})_3\text{C}}^{\alpha - \text{Fe} - \text{C} - \text{Mn}/\theta - (\text{FeMn})_3\text{C}} = \frac{\delta^{\alpha - \text{Fe}}}{S^{\alpha - \text{Fe} - \text{C} - \text{Mn}}} \times \frac{1}{\Delta\rho'_{\alpha - \text{Fe} - \text{C} - \text{Mn}/\theta - (\text{FeMn})_3\text{C}}} \times W^{\alpha \rightarrow \theta - (\text{FeMn})_3\text{C}}$$

其中, S 值见表 5-12, $\Delta\rho'$ 值见表 5-9, W 值见表 5-13, 代入数值有:

$$\Delta\delta_{\alpha 0.25\% \text{ C} \rightarrow \theta - \text{Fe}_3\text{C}}^{\alpha - \text{Fe} - \text{C}/\theta - \text{Fe}_3\text{C}} = \frac{30}{2.69440} \times \frac{1}{1.94641} \times 0.07595 = 0.43446\%$$

$$\Delta\delta_{\alpha 0.25\% \text{ C} \rightarrow \theta - (\text{FeMn})_3\text{C}}^{\alpha - \text{Fe} - \text{C} - \text{Mn}/\theta - (\text{FeMn})_3\text{C}} = \frac{30}{2.75121} \times \frac{1}{1.94927} \times 0.02948 = 0.16491\%$$

5.10.2 含 Si、Ni 结构单元伸长率的计算

中温回火时, 抗回火能力较强的 $\alpha - \text{Fe} - \text{C} - \text{Si}$ 、 $\alpha - \text{Fe} - \text{C} - \text{Ni}$ 结构单元分解为回火马氏体, 析出的 $\varepsilon - (\text{FeSi})_3\text{C}$ 、 $\varepsilon - (\text{FeNi})_3\text{C}$ 和母相 $\alpha - \text{Fe} - \text{C} - \text{Si}$ 、 $\alpha - \text{Fe} - \text{C} - \text{Ni}$ 保持共格关系, 界面的电子密度差 $\Delta\rho'^{\alpha - \text{Fe} - \text{C} - \text{Si}/\varepsilon - (\text{FeSi})_3\text{C}} = 47.93724\%$ (见第 4 章), $W^{\varepsilon - (\text{FeSi})_3\text{C}}$ 和 $W^{\varepsilon - (\text{FeNi})_3\text{C}}$ 见表 5-14, $\Delta\rho'^{\alpha - \text{Fe} - \text{C} - \text{Ni}/\varepsilon - (\text{FeNi})_3\text{C}} = 41.08692\%$ (见第 4 章), $\varepsilon - (\text{FeSi})_3\text{C}$ 和 $\varepsilon - (\text{FeNi})_3\text{C}$ 析出后产生的伸长率可用以下公式计算:

$$\Delta\delta_{\alpha - \text{Fe} - \text{C} - \text{Si}(\text{Ni})/\varepsilon - [\text{FeSi}(\text{Ni})]_3\text{C}}^{\alpha - \text{Fe}} = \delta_{\alpha - \text{Fe}}^{\alpha - \text{Fe}} \times \frac{1}{S^{\alpha - \text{Fe} - \text{C} - \text{Si}(\text{Ni})} \times \Delta\rho'^{\alpha - \text{Fe} - \text{C} - \text{Si}(\text{Ni})/\varepsilon - [\text{FeSi}(\text{Ni})]_3\text{C}}} \times W^{\varepsilon - [\text{FeSi}(\text{Ni})]_3\text{C}}$$

$$\Delta\delta_{\alpha - \text{Fe} - \text{C} - \text{Si}/\varepsilon - (\text{FeSi})_3\text{C}}^{\alpha - \text{Fe}} = 10.41215 \times \frac{1}{3.42151 \times 0.47937} \times 0.06408 = 0.40679\%$$

$$\Delta\delta_{\alpha - \text{Fe} - \text{C} - \text{Ni}/\varepsilon - (\text{FeNi})_3\text{C}}^{\alpha - \text{Fe}} = 10.41215 \times \frac{1}{3.33275 \times 0.41087} \times 0.01244 = 0.09459\%$$

5.10.3 $\alpha - \text{Fe} - \text{M}$ 结构单元伸长率的改变量

淬火后 $\alpha' - \text{Fe} - \text{M}$ 结构单元的伸长率可用公式 $\Delta\delta_{\alpha'}^{\alpha' - \text{Fe} - \text{M}} = \delta_{\alpha'}^{\alpha' - \text{Fe}} \times \frac{1}{S^{\alpha' - \text{Fe} - \text{M}}} \times W^{\alpha' - \text{Fe} - \text{M}}$ 计算。式中, $S^{\alpha' - \text{Fe} - \text{M}}$ 为固溶强化系数; $W^{\alpha' - \text{Fe} - \text{M}}$ 为固溶强

化权重,第3章已经做过计算。

$$\Delta\delta_{\text{S}}^{\alpha'-\text{Fe}-\text{Mn}} = 10.41215 \times \frac{1}{1.22861} \times 0.20780 = 1.76105\%$$

$$\Delta\delta_{\text{S}}^{\alpha'-\text{Fe}-\text{Si}} = 10.41215 \times \frac{1}{1.22804} \times 0.18494 = 1.56805\%$$

$$\Delta\delta_{\text{S}}^{\alpha'-\text{Fe}-\text{Ni}} = 10.41215 \times \frac{1}{1.32578} \times 0.03098 = 0.24330\%$$

$$\Delta\delta_{\text{S}}^{\alpha'-\text{Fe}-\text{Cr}} = 10.41215 \times \frac{1}{1.24104} \times 0.04372 = 0.36680\%$$

$$\Sigma \Delta\delta_{\text{S}}^{\alpha'-\text{Fe}-\text{M}} = 3.93920\%$$

即淬火后 $\alpha' - \text{Fe} - \text{M}$ 的伸长率为 3.93920%。

中温回火时, $\alpha' - \text{Fe} - \text{M}$ 转变为 $\alpha - \text{Fe} - \text{M}$ 结构单元, 其伸长率变化如下:

$$\Delta\delta_{\text{S}}^{\alpha-\text{Fe}-\text{Mn}} = 30 \times \frac{1}{1.22861} \times 0.20780 = 5.07403\%$$

$$\Delta\delta_{\text{S}}^{\alpha-\text{Fe}-\text{Si}} = 30 \times \frac{1}{1.22804} \times 0.18494 = 4.51793\%$$

$$\Delta\delta_{\text{S}}^{\alpha-\text{Fe}-\text{Ni}} = 30 \times \frac{1}{1.32578} \times 0.03098 = 0.70102\%$$

$$\Delta\delta_{\text{S}}^{\alpha-\text{Fe}-\text{Cr}} = 30 \times \frac{1}{1.24104} \times 0.04372 = 1.05686\%$$

$$\Sigma \Delta\delta_{\text{S}}^{\alpha-\text{Fe}-\text{M}} = 11.34984\%$$

即中温回火后 $\alpha - \text{Fe} - \text{M}$ 结构单元的伸长率为 11.34984%, 二者之差即为中温回火后伸长率的增加量 $\Delta\delta = 11.34984 - 3.93920 = 7.41064\%$; 淬火后, $\alpha' - \text{Fe}/\alpha' - \text{Fe} - \text{M}$ 界面上伸长率降低量为 0.33769, 中温回火后 $\alpha - \text{Fe}/\alpha - \text{Fe} - \text{M}$

界面上伸长率的降低量为 $\Delta\delta = \frac{\delta_{\alpha-\text{Fe}}}{\delta_{\alpha'-\text{Fe}}} \times \Delta\delta_{\alpha'-\text{Fe}/\alpha'-\text{Fe}-\text{M}}$, 即 $\frac{30}{10.41215} \times 0.33769 = 0.97297\%$, 二者之差即为 $\alpha - \text{Fe}/\alpha - \text{Fe} - \text{M}$ 界面伸长率的变化量 $\Delta\delta = 0.97297 - 0.33769 = 0.63528\%$ 。

5.10.4 含 Cr 结构单元的伸长率

由于中温回火时, 含 Cr 结构单元没有发生相变, 故伸长率无变化。

5.10.5 中温回火产物伸长率的计算

将上述计算结果相加,即为中温回火析出 θ -渗碳体、 ε -渗碳体后伸长率的增加值, $\Delta\delta = 9.48039 + 0.63528 + 2.47006 = 12.58573\%$ 。按第4章,45钢低温回火后伸长率 $\delta = 6.04589\%$,所以中温回火后的伸长率应为:

$$\begin{aligned}\delta^T &= 6.04589\% + 12.58573\% \\ &= 16.16156\%\end{aligned}$$

5.11 中温回火转变冲击功的计算

5.11.1 含 C、Mn 结构单元冲击功的计算

冲击功的变化与强化系数成反比,中温回火时,由于 ε - Fe_3C 、 ε -(FeMn) $_3\text{C}$ 形成的 θ - Fe_3C 和 θ -(FeMn) $_3\text{C}$ 产生的冲击功可按照以下公式计算:

$$\Delta A_{K(\varepsilon \rightarrow \theta - \text{Fe}_3\text{C})}^{\alpha - \text{Fe} - \text{C}/\theta - \text{Fe}_3\text{C}} = \frac{A_K^{\alpha - \text{Fe}}}{S^{\alpha - \text{Fe} - \text{C}}} \times \frac{1}{\Delta \rho'^{\alpha - \text{Fe} - \text{C}/\theta - \text{Fe}_3\text{C}}} \times W^{\varepsilon \rightarrow \theta - \text{Fe}_3\text{C}}$$

$$\Delta A_{K(\varepsilon \rightarrow \theta - (\text{FeMn})_3\text{C})}^{\alpha - \text{Fe} - \text{C} - \text{Mn}/\theta - (\text{FeMn})_3\text{C}} = \frac{A_K^{\alpha - \text{Fe}}}{S^{\alpha - \text{Fe} - \text{C} - \text{Mn}}} \times \frac{1}{\Delta \rho'^{\alpha - \text{Fe} - \text{C} - \text{Mn}/\theta - (\text{FeMn})_3\text{C}}} \times W^{\varepsilon \rightarrow \theta - (\text{FeMn})_3\text{C}}$$

式中, $A_K^{\alpha - \text{Fe}}$ 为 α -Fe 的最小冲击功, $A_K^{\alpha' - \text{Fe}} = 130\text{J}$; S 值见表 5-12; $\Delta \rho'$ 值见表 5-9; W 值见表 5-13; 代入数值则有:

$$\Delta A_{K(\varepsilon \rightarrow \theta - \text{Fe}_3\text{C})}^{\alpha - \text{Fe} - \text{C}/\theta - \text{Fe}_3\text{C}} = \frac{130}{2.69440} \times \frac{1}{1.94641} \times 0.12261 = 3.03929\text{J}$$

$$\Delta A_{K(\varepsilon \rightarrow \theta - (\text{FeMn})_3\text{C})}^{\alpha - \text{Fe} - \text{C} - \text{Mn}/\theta - (\text{FeMn})_3\text{C}} = \frac{130}{2.75121} \times \frac{1}{1.94927} \times 0.04784 = 1.15968\text{J}$$

从 α -Fe-C (0.25% C)、 α -Fe-C-Mn (0.25% C) 结构单元中析出的 θ - Fe_3C 、 θ -(FeMn) $_3\text{C}$ 产生的冲击功可计算为:

$$\Delta A_{K(\alpha \rightarrow \theta - \text{Fe}_3\text{C})}^{\alpha - \text{Fe} - \text{C}/\theta - \text{Fe}_3\text{C}} = \frac{\Delta A_K^{\alpha - \text{Fe}}}{S^{\alpha - \text{Fe} - \text{C}}} \times \frac{1}{\Delta \rho'^{\alpha - \text{Fe} - \text{C}/\theta - \text{Fe}_3\text{C}}} \times W^{\alpha \rightarrow \theta - \text{Fe}_3\text{C}}$$

$$\Delta A_{K(\alpha \rightarrow \theta - (\text{FeMn})_3\text{C})}^{\alpha - \text{Fe} - \text{C} - \text{Mn}/\theta - (\text{FeMn})_3\text{C}} = \frac{\Delta A_K^{\alpha - \text{Fe}}}{S^{\alpha - \text{Fe} - \text{C} - \text{Mn}}} \times \frac{1}{\Delta \rho'^{\alpha - \text{Fe} - \text{C} - \text{Mn}/\theta - (\text{FeMn})_3\text{C}}} \times W^{\alpha \rightarrow \theta - (\text{FeMn})_3\text{C}}$$

式中, S 值见表 5-12; $\Delta\rho'$ 值见表 5-9; W 值见表 5-13; 代入数值有:

$$\Delta A_{K(\alpha \rightarrow \theta - Fe_3C)}^{\alpha - Fe - C/\theta - Fe_3C} = \frac{130}{2.69440} \times \frac{1}{1.94641} \times 0.07595 = 1.88267J$$

$$\Delta A_{K(\alpha \rightarrow \theta - (FeMn)_3C)}^{\alpha - Fe - C - Mn/\theta - (FeMn)_3C} = \frac{130}{2.75121} \times \frac{1}{1.94927} \times 0.02948 = 0.71462J$$

5.11.2 含 Si、Ni 结构单元冲击功的计算

中温回火时 $\alpha - Fe - C - Si$ 、 $\alpha - Fe - C - Ni$ 结构单元分解为回火马氏体 M' , 其中析出的 $\varepsilon - (FeSi)_3C$ 、 $\varepsilon - (FeNi)_3C$ 和母相 α 的共格界面上, 电子结构参数如 5.11.1 节所述。 $\varepsilon - (FeSi)_3C$ 、 $\varepsilon - (FeNi)_3C$ 析出后产生的冲击功可计算为:

$$\Delta A_K^{\alpha - Fe - C - Si/\varepsilon - (FeSi)_3C} = \Delta A_K^{\alpha' - Fe} \times \frac{1}{S^{\alpha - Fe - C - Si}} \times \frac{1}{\Delta\rho'^{\alpha - Fe - C - Si/\varepsilon - (FeSi)_3C}} \times W^{\varepsilon - (FeSi)_3C}$$

$$\Delta A_K^{\alpha - Fe - C - Ni/\varepsilon - (FeNi)_3C} = \Delta A_K^{\alpha' - Fe} \times \frac{1}{S^{\alpha - Fe - C - Ni}} \times \frac{1}{\Delta\rho'^{\alpha - Fe - C - Ni/\varepsilon - (FeNi)_3C}} \times W^{\varepsilon - (FeNi)_3C}$$

式中, $S^{\alpha - Fe - C - Si(Ni)}$ 见表 5-12; $\Delta\rho'$ 值见表 5-9; W 值见表 5-13; 代入数值有:

$$\Delta A_K^{\alpha - Fe - C - Si/\varepsilon - (FeSi)_3C} = 45.11931 \times \frac{1}{3.42151} \times \frac{1}{0.47937} \times 0.06408 = 1.76277J$$

$$\Delta A_K^{\alpha - Fe - C - Ni/\varepsilon - (FeNi)_3C} = 45.11931 \times \frac{1}{3.33275} \times \frac{1}{0.41087} \times 0.01244 = 0.40990J$$

5.11.3 $\alpha - Fe - M$ 结构单元冲击功的计算

中温回火时, $\alpha' - Fe - M$ 结构单元将变成 $\alpha - Fe - M$ 结构单元。 $\Delta A_K^{\alpha' - Fe} = 45.11931J$ 将变成 $\Delta A_K^{\alpha - Fe} = 130J$ 。

$$\alpha - Fe - M \text{ 结构单元的冲击功 } A_K^{\alpha - Fe - M} = A_K^{\alpha - Fe} \times \frac{W^{\alpha - Fe - M}}{S^{\alpha - Fe - M}}$$

$$A_K^{\alpha - Fe - Mn} = A_K^{\alpha - Fe} \times \frac{W^{\alpha - Fe - Mn}}{S^{\alpha - Fe - Mn}} = 130 \times \frac{0.20780}{1.22861} = 21.98745J$$

$$A_K^{\alpha - Fe - Si} = A_K^{\alpha - Fe} \times \frac{W^{\alpha - Fe - Si}}{S^{\alpha - Fe - Si}} = 130 \times \frac{0.18494}{1.22804} = 19.57770J$$

$$A_K^{\alpha-\text{Fe}-\text{Ni}} = A_K^{\alpha-\text{Fe}} \times \frac{W^{\alpha-\text{Fe}-\text{Ni}}}{S^{\alpha-\text{Fe}-\text{Ni}}} = 130 \times \frac{0.03098}{1.32578} = 3.03776\text{J}$$

$$A_K^{\alpha-\text{Fe}-\text{Cr}} = A_K^{\alpha-\text{Fe}} \times \frac{W^{\alpha-\text{Fe}-\text{Cr}}}{S^{\alpha-\text{Fe}-\text{Cr}}} = 130 \times \frac{0.04372}{1.24104} = 4.57971\text{J}$$

$$\Sigma A_K^{\alpha-\text{Fe}-\text{M}} = 49.18262\text{J}$$

$$\alpha' - \text{Fe} - \text{M} \text{ 结构单元的冲击功 } A_K^{\alpha' - \text{Fe} - \text{M}} = A_K^{\alpha' - \text{Fe}} \times \frac{W^{\alpha' - \text{Fe} - \text{M}}}{S^{\alpha' - \text{Fe} - \text{M}}}$$

$$A_K^{\alpha' - \text{Fe} - \text{Mn}} = A_K^{\alpha' - \text{Fe}} \times \frac{W^{\alpha' - \text{Fe} - \text{Mn}}}{S^{\alpha' - \text{Fe} - \text{Mn}}} = 45.11931 \times \frac{0.20780}{1.22861} = 7.63122\text{J}$$

$$A_K^{\alpha' - \text{Fe} - \text{Si}} = A_K^{\alpha' - \text{Fe}} \times \frac{W^{\alpha' - \text{Fe} - \text{Si}}}{S^{\alpha' - \text{Fe} - \text{Si}}} = 45.11931 \times \frac{0.18494}{1.22804} = 6.79486\text{J}$$

$$A_K^{\alpha' - \text{Fe} - \text{Ni}} = A_K^{\alpha' - \text{Fe}} \times \frac{W^{\alpha' - \text{Fe} - \text{Ni}}}{S^{\alpha' - \text{Fe} - \text{Ni}}} = 45.11931 \times \frac{0.03098}{1.32578} = 1.05432\text{J}$$

$$A_K^{\alpha' - \text{Fe} - \text{Cr}} = A_K^{\alpha' - \text{Fe}} \times \frac{W^{\alpha' - \text{Fe} - \text{Cr}}}{S^{\alpha' - \text{Fe} - \text{Cr}}} = 45.11931 \times \frac{0.04372}{1.24104} = 1.58949\text{J}$$

$$\Sigma A_K^{\alpha' - \text{Fe} - \text{M}} = 17.06989\text{J}$$

所以, 中温回火后 $\alpha - \text{Fe} - \text{M}$ 结构单元的冲击功增加了 $49.18262 - 17.06989 = 32.11273\text{J}$ 。 $\alpha' - \text{Fe}/\alpha' - \text{Fe} - \text{M}$ 界面上, 冲击功降低量为 1.46329J , 中温回火后, $\alpha' - \text{Fe}/\alpha' - \text{Fe} - \text{M}$ 界面变为 $\alpha - \text{Fe}/\alpha - \text{Fe} - \text{M}$ 界面, 冲击功增加计算如下:

$$1.46329 \times \left(\frac{130}{45.11931} - 1 \right) = 2.75281\text{J}$$

5.11.4 σ_N 对 $\alpha - \text{Fe} - \text{M}$ 结构单元冲击功的影响

中温回火后, σ_N 对 $\alpha - \text{Fe} - \text{M}$ 单元冲击功的影响系数为 $K = 130/45.11931$, 冲击功的增量为 $5.68944 \times \left(\frac{130}{45.11931} - 1 \right) = 10.7033\text{J}$, 其中 5.68944J 为淬火时 σ_N 对 $\alpha - \text{Fe} - \text{M}$ 单元的影响。

5.11.5 含 Cr 结构单元冲击功的计算

中温回火时, 含 Cr 结构单元 $\alpha' - \text{Fe} - \text{C} - \text{Cr}$ 未发生相变, 因此无冲击功

改变。

5.11.6 中温回火产物冲击功的计算

将上述计算结果相加为 $\Sigma \Delta A_K^T = 54.53949\text{J}$ ，即为中温回火产生的冲击功的增量。低温回火后的冲击功为 $A_K^{M'} = 31.88857\text{J}$ ，所以中温回火后的冲击功应为：

$$A_K^T = 31.88835 + 54.53780 = 86.42615\text{J}$$

5.12 45 钢中温回火产物的力学性能

45 钢中温回火后性能如图 5-4、图 5-5 所示。

$\sigma_b^T = 1171.74647\text{MPa}$ ， $\delta^T = 16.16156\%$ ， $A_K^T = 86.42615\text{J}$ 。中温回火温度范围为 $300 \sim 500^\circ\text{C}$ ，图 5-4 所示的 45 钢淬火回火曲线中， 400°C 的力学性能为 $\sigma_b = 1166\text{MPa}$ ， $\delta = 15.5\%$ ， $A_K^T = 92.5\text{J}$ 。计算值与手册的实验值比较，一级近似下是比较符合的。

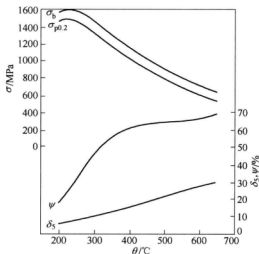


图 5-4 回火温度对拉伸性能的影响
(热处理状态：850℃，水淬 + 回火)

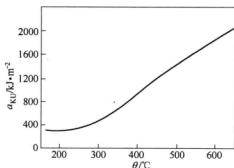


图 5-5 回火温度对冲击韧性的影响

值得提出的是在中温回火末期，回火马氏体 $M' [\alpha - \text{Fe} - \text{C} - \text{Si} (0.25\% \text{C}) + \varepsilon - (\text{FeSi})_3\text{C}]$ 和 $M' [\alpha - \text{Fe} - \text{C} - \text{Ni} (0.25\% \text{C}) + \varepsilon - (\text{FeNi})_3\text{C}]$ 已分解为回火屈氏体。淬火马氏体 $\alpha' - \text{Fe} - \text{C} - \text{Cr}$ 已分解为回火马氏体 $M' [\alpha - \text{Fe} - \text{C} - \text{Cr} (0.25\% \text{C}) + \varepsilon - (\text{FeCr})_3\text{C}]$ 。由于回火温度不在 400°C ，因此，对本章的计算结果无影响。

6 马氏体高温回火产物的电子结构及力学性能的理论计算

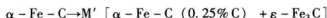
第3、4、5章以45钢为例，分别计算了淬火马氏体、马氏体低温回火、马氏体中温回火产物的电子结构及力学性能，计算结果与45钢淬火、回火力学性能曲线符合很好。本章将在上述的基础上计算45钢马氏体高温回火产物的电子结构及力学性能，从而完成淬火马氏体、回火马氏体、回火屈氏体、回火索氏体的电子结构与力学性能关系的理论计算，为结构钢疲劳与断裂的理论研究奠定计算基础。

回火温度高于500℃称为高温回火， α' 相已经发生回复或再结晶，碳化物也变成粒状渗碳体，这种组织为 α 相和 θ -Fe₃C的混合物，也称为回火索氏体，常用S表示。

6.1 高温回火相变及权重的计算

6.1.1 含C、Mn结构单元的相变及权重计算

如第3、4、5章所述，淬火马氏体中的 α -Fe-C和 α -Fe-C-Mn结构单元，低温回火将分解为回火马氏体，即：



中温回火时，回火马氏体M'中的 ε -碳化物将转变为 θ -渗碳体，含C量为0.25%的 α 相也分解为 α 相和 θ -渗碳体，形成无共格关系的混合物，即回火屈氏体T($\alpha + \theta$ -Fe₃C)。相变过程及相的权重见表6-1，计算过程见第5章。

表6-1 C、Mn结构单元中温回火的相变及权重

中温相变及产物	相变产物的权重W
$\varepsilon - \text{Fe}_3\text{C} \rightarrow \theta - \text{Fe}_3\text{C}$	$W_{\varepsilon \rightarrow \theta}^{\theta - \text{Fe}_3\text{C}} = 0.12261$
$\alpha - \text{Fe} - \text{C} (0.25\% \text{C}) \rightarrow \begin{cases} \theta - \text{Fe}_3\text{C} \\ \alpha - \text{Fe} - \text{C} \end{cases}$	$W_{\alpha \rightarrow \theta}^{\theta - \text{Fe}_3\text{C}} = 0.07595$ $W_{\alpha \rightarrow \alpha - \text{Fe} - \text{C}}^{\alpha - \text{Fe} - \text{C}} = 0.35497$
$\varepsilon - (\text{FeMn})_3\text{C} \rightarrow \theta - (\text{FeMn})_3\text{C}$	$W_{\varepsilon \rightarrow \theta}^{\theta - (\text{FeMn})_3\text{C}} = 0.04784$
$\alpha - \text{Fe} - \text{C} - \text{Mn} (0.25\% \text{C}) \rightarrow \begin{cases} \theta - (\text{FeMn})_3\text{C} \\ \alpha - \text{Fe} - \text{C} - \text{Mn} \end{cases}$	$W_{\alpha \rightarrow \theta}^{\theta - (\text{FeMn})_3\text{C}} = 0.02948$ $W_{\alpha \rightarrow \alpha - \text{Fe} - \text{C} - \text{Mn}}^{\alpha - \text{Fe} - \text{C} - \text{Mn}} = 0.13206$

高温回火时, 中温相变产物即由 $\varepsilon - \text{Fe}_3\text{C}$ 、 $\varepsilon - (\text{FeMn})_3\text{C}$ 和 $\alpha - \text{Fe} - \text{C}$ (0.25% C)、 $\alpha - \text{Fe} - \text{C} - \text{Mn}$ (0.25% C) 转变形成的 $\theta - \text{Fe}_3\text{C}$ 、 $\theta - (\text{FeMn})_3\text{C}$ 将聚合成粒状渗碳体。权重分别为: $W_{\varepsilon \rightarrow \theta}^{\theta - \text{Fe}_3\text{C}} = 0.12261$, $W_{\alpha \rightarrow \theta}^{\theta - \text{Fe}_3\text{C}} = 0.07595$, $W_{\varepsilon \rightarrow \theta}^{\theta - (\text{FeMn})_3\text{C}} = 0.04784$, $W_{\alpha \rightarrow \theta}^{\theta - (\text{FeMn})_3\text{C}} = 0.02948$ 。中温相变产物即 $\alpha - \text{Fe} - \text{C}$ 、 $\alpha - \text{Fe} - \text{C} - \text{Mn}$ 结构单元 (见表 6-1) 将继续解析析出 $\theta - \text{Fe}_3\text{C}$ 和 $\theta - (\text{FeMn})_3\text{C}$ 直至 $\alpha - \text{Fe} - \text{C}$ 和 $\alpha - \text{Fe} - \text{C} - \text{Mn}$ 成分接近平衡成分为止。它们的权重为:

$$W_{\alpha \rightarrow \theta}^{\theta - \text{Fe}_3\text{C}} = \frac{W^{\alpha - \text{Fe} - \text{C}} \times 6.67}{0.0218 + 6.67} \times \frac{1}{4} = \frac{0.35497 \times 6.67}{0.0218 + 6.67} \times \frac{1}{4} = 0.08845$$

$$W_{\alpha \rightarrow \theta}^{\theta - (\text{FeMn})_3\text{C}} = \frac{W^{\alpha - \text{Fe} - \text{C} - \text{Mn}} \times 6.67}{0.0218 + 6.67} \times \frac{1}{4} = \frac{0.13206 \times 6.67}{0.0218 + 6.67} \times \frac{1}{4} = 0.03291$$

$$W_{\text{P}}^{\alpha - \text{Fe} - \text{C}} = \frac{W^{\alpha - \text{Fe} - \text{C}} \times 0.0218}{0.0218 + 6.67} = \frac{0.35497 \times 0.0218}{0.0218 + 6.67} = 0.00116$$

$$W_{\text{P}}^{\alpha - \text{Fe} - \text{C} - \text{Mn}} = \frac{W^{\alpha - \text{Fe} - \text{C} - \text{Mn}} \times 0.0218}{0.0218 + 6.67} = \frac{0.13206 \times 0.0218}{0.0218 + 6.67} = 0.00043$$

其中, 0.0218 及 6.67 分别为平衡铁素体及 Fe_3C 的含碳量; $W_{\text{P}}^{\alpha - \text{Fe} - \text{C}}$ 、 $W_{\text{P}}^{\alpha - \text{Fe} - \text{C} - \text{Mn}}$ 表示接近平衡成分时 $\alpha - \text{Fe} - \text{C}$ 及 $\alpha - \text{Fe} - \text{C} - \text{Mn}$ 的权重。

于是, 含 C、Mn 结构单元高温回火时的相变及权重见表 6-2。

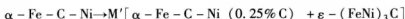
表 6-2 C、Mn 结构单元高温回火时的相变及权重

相变及产物	相变产物的权重 W
$\begin{array}{l} \varepsilon - \text{Fe}_3\text{C} \xrightarrow{\text{中温}} \theta - \text{Fe}_3\text{C} \\ \alpha - \text{Fe} - \text{C} (0.25\% \text{C}) \xrightarrow{\text{中温}} \left\{ \begin{array}{l} \theta - \text{Fe}_3\text{C} \\ \alpha - \text{Fe} - \text{C} \end{array} \right\} \xrightarrow{\text{高温}} \left\{ \begin{array}{l} \theta - \text{Fe}_3\text{C} \\ \alpha - \text{Fe} - \text{C} \end{array} \right\} \end{array}$	$\begin{array}{l} W^{\theta - \text{Fe}_3\text{C}} = 0.19856 \\ W_{\alpha \rightarrow \theta}^{\theta - \text{Fe}_3\text{C}} = 0.08845 \\ W_{\text{P}}^{\alpha - \text{Fe} - \text{C}} = 0.00116 \end{array}$
$\begin{array}{l} \varepsilon - (\text{FeMn})_3\text{C} \xrightarrow{\text{中温}} \theta - (\text{FeMn})_3\text{C} \\ \alpha - \text{Fe} - \text{C} - \text{Mn} (0.25\% \text{C}) \xrightarrow{\text{中温}} \left\{ \begin{array}{l} \theta - (\text{FeMn})_3\text{C} \\ \alpha - \text{Fe} - \text{C} - \text{Mn} \end{array} \right\} \xrightarrow{\text{高温}} \left\{ \begin{array}{l} \theta - (\text{FeMn})_3\text{C} \\ \alpha - \text{Fe} - \text{C} - \text{Mn} \end{array} \right\} \end{array}$	$\begin{array}{l} W^{\theta - (\text{FeMn})_3\text{C}} = 0.07732 \\ W_{\alpha \rightarrow \theta}^{\theta - (\text{FeMn})_3\text{C}} = 0.03291 \\ W_{\text{P}}^{\alpha - \text{Fe} - \text{C} - \text{Mn}} = 0.00043 \end{array}$

6.1.2 含 Si、Ni 结构单元的相变及权重计算

如第 3、4、5 章所述, 淬火马氏体中的 $\alpha - \text{Fe} - \text{C} - \text{Si}$ 和 $\alpha - \text{Fe} - \text{C} - \text{Ni}$ 结

构单元因其最强共价键能 E'_A 较 α -Fe-C、 α -Fe-C-Mn 结构单元大, 低温回火时未发生相变, 中温回火时才分解为回火马氏体, 即:



回火马氏体中, 析出的 $\varepsilon - (\text{FeSi})_3\text{C}$ 、 $\varepsilon - (\text{FeNi})_3\text{C}$ 中 C 的原子百分数权重分别为: $W_{\varepsilon - (\text{FeSi})_3\text{C}}^{\text{C}} = 0.12816$ 、 $W_{\varepsilon - (\text{FeNi})_3\text{C}}^{\text{C}} = 0.02488$, $\alpha - \text{Fe} - \text{C} - \text{Si} (0.25\% \text{C})$ 、 $\alpha - \text{Fe} - \text{C} - \text{Ni} (0.25\% \text{C})$ 的权重分别为 $W^{\alpha - \text{Fe} - \text{C} - \text{Si} (0.25\% \text{C})} = 0.21655$, $W^{\alpha - \text{Fe} - \text{C} - \text{Ni} (0.25\% \text{C})} = 0.03771$ (见第 5 章), 见表 6-3。

表 6-3 含 Si、Ni 结构单元中温回火相变产物及权重

相变及产物	产物的权重 W
$\alpha' - \text{Fe} - \text{C} - \text{Si} \xrightarrow{\text{中温}} \begin{cases} \varepsilon - (\text{FeSi})_3\text{C} \\ \alpha - \text{Fe} - \text{C} - \text{Si} (0.25\% \text{C}) \end{cases}$	$W_{\varepsilon - (\text{FeSi})_3\text{C}}^{\text{C}} = 0.12816$ $W^{\alpha - \text{Fe} - \text{C} - \text{Si} (0.25\% \text{C})} = 0.21655$
$\alpha' - \text{Fe} - \text{C} - \text{Ni} \xrightarrow{\text{中温}} \begin{cases} \varepsilon - (\text{FeNi})_3\text{C} \\ \alpha - \text{Fe} - \text{C} - \text{Ni} (0.25\% \text{C}) \end{cases}$	$W_{\varepsilon - (\text{FeNi})_3\text{C}}^{\text{C}} = 0.02488$ $W^{\alpha - \text{Fe} - \text{C} - \text{Ni} (0.25\% \text{C})} = 0.03771$

高温回火时, 中温回火末期已溶解的 $\varepsilon - (\text{FeSi})_3\text{C}$ 、 $\varepsilon - (\text{FeNi})_3\text{C}$ 将继续转变形成 $\theta - (\text{FeSi})_3\text{C}$ 、 $\theta - (\text{FeNi})_3\text{C}$ 并聚合成回火索氏体, 权重为:

$$W_{\varepsilon \rightarrow \theta}^{\theta - (\text{FeSi})_3\text{C}} = \frac{W_{\varepsilon - (\text{FeSi})_3\text{C}}^{\text{C}}}{4} = \frac{0.12816}{4} = 0.03204$$

$$W_{\varepsilon \rightarrow \theta}^{\theta - (\text{FeNi})_3\text{C}} = \frac{W_{\varepsilon - (\text{FeNi})_3\text{C}}^{\text{C}}}{4} = \frac{0.02488}{4} = 0.00622$$

其中, $\frac{1}{4}$ 的意义为: $\varepsilon - (\text{FeSi})_3\text{C}$ 、 $\varepsilon - (\text{FeNi})_3\text{C}$ 溶解后形成 $\theta - (\text{FeSi})_3\text{C}$ 、 $\theta - (\text{FeNi})_3\text{C}$ 时, θ -晶胞中有 4 个 C 原子。

中温回火末期, 从 $\alpha - \text{Fe} - \text{C} - \text{Si} (0.25\% \text{C})$ 和 $\alpha - \text{Fe} - \text{C} - \text{Ni} (0.25\% \text{C})$ 结构单元析出 $\theta - (\text{FeSi})_3\text{C}$ 和 $\theta - (\text{FeNi})_3\text{C}$ 也将聚合形成回火索氏体, 权重为:

$$W_{\alpha \rightarrow \theta}^{\theta - (\text{FeSi})_3\text{C}} = \frac{W^{\alpha - \text{Fe} - \text{C} - \text{Si} (0.25\% \text{C})} \times n_{\text{A}}^{\theta - (\text{FeSi})_3\text{C}}}{n_{\text{A}}^{\alpha - \text{Fe} - \text{C} - \text{Si}} + n_{\text{A}}^{\theta - (\text{FeSi})_3\text{C}}} \times \frac{1}{4}$$

$$W_{\alpha \rightarrow \theta}^{\theta - (\text{FeNi})_3\text{C}} = \frac{W^{\alpha - \text{Fe} - \text{C} - \text{Ni} (0.25\% \text{C})} \times n_{\text{A}}^{\theta - (\text{FeNi})_3\text{C}}}{n_{\text{A}}^{\alpha - \text{Fe} - \text{C} - \text{Ni}} + n_{\text{A}}^{\theta - (\text{FeNi})_3\text{C}}} \times \frac{1}{4}$$

式中, $n_A^{\theta-(\text{FeSi})_3\text{C}} = 1.31572$, $n_A^{\alpha-\text{Fe}-\text{C}-\text{Si}} = 1.31913$, $n_A^{\theta-(\text{FeNi})_3\text{C}} = 1.26744$, $n_A^{\alpha-\text{Fe}-\text{C}-\text{Ni}} = 1.28491$ 分别为 $\theta-(\text{FeSi})_3\text{C}$ 、 $\alpha-\text{Fe}-\text{C}-\text{Si}$ 、 $\theta-(\text{FeNi})_3\text{C}$ 、 $\alpha-\text{Fe}-\text{C}-\text{Ni}$ 相最强共价键上共价电子对数 n_A 的统计值, 第3章已经做过计算。将数值代入公式, 则有:

$$W_{\alpha \rightarrow \theta}^{\theta-(\text{FeSi})_3\text{C}} = \frac{0.21655 \times 1.31572}{1.31913 + 1.31572} \times \frac{1}{4} = 0.02703$$

$$W_{\alpha \rightarrow \theta}^{\theta-(\text{FeNi})_3\text{C}} = \frac{0.03771 \times 1.26744}{1.28493 + 1.26744} \times \frac{1}{4} = 0.00468$$

与之平衡且具有更低饱和度的 $\alpha-\text{Fe}-\text{C}-\text{Si}$ 、 $\alpha-\text{Fe}-\text{C}-\text{Ni}$ 相的权重为:

$$W^{\alpha-\text{Fe}-\text{C}-\text{Si}} = \frac{W^{\alpha-\text{Fe}-\text{C}-\text{Si}(0.25\% \text{C})} \times n_A^{\alpha-\text{Fe}-\text{C}-\text{Si}}}{n_A^{\alpha-\text{Fe}-\text{C}-\text{Si}} + n_A^{\theta-(\text{FeSi})_3\text{C}}}$$

$$W^{\alpha-\text{Fe}-\text{C}-\text{Ni}} = \frac{W^{\alpha-\text{Fe}-\text{C}-\text{Ni}(0.25\% \text{C})} \times n_A^{\alpha-\text{Fe}-\text{C}-\text{Ni}}}{n_A^{\alpha-\text{Fe}-\text{C}-\text{Ni}} + n_A^{\theta-(\text{FeNi})_3\text{C}}}$$

代入数值为:

$$W^{\alpha-\text{Fe}-\text{C}-\text{Si}} = \frac{0.21655 \times 1.31913}{1.31913 + 1.31572} = 0.10842$$

$$W^{\alpha-\text{Fe}-\text{C}-\text{Ni}} = \frac{0.03771 \times 1.28493}{1.28493 + 1.26744} = 0.01898$$

权重为 $W^{\alpha-\text{Fe}-\text{C}-\text{Si}} = 0.10842$ 和 $W^{\alpha-\text{Fe}-\text{C}-\text{Ni}} = 0.01898$ 且具有更低饱和度的 $\alpha-\text{Fe}-\text{C}-\text{Si}$ 和 $\alpha-\text{Fe}-\text{C}-\text{Ni}$ 结构单元回火中将继续析出 $\theta-(\text{FeSi})_3\text{C}$ 和 $\theta-(\text{FeNi})_3\text{C}$, 直至 α 相的成分接近平衡成分为止, 此时的权重为:

$$W_{\alpha \rightarrow \theta}^{\theta-(\text{FeSi})_3\text{C}} = \frac{0.10842 \times 6.67}{0.0218 + 6.67} \times \frac{1}{4} = 0.02702$$

$$W_{\alpha \rightarrow \theta}^{\theta-(\text{FeNi})_3\text{C}} = \frac{0.01898 \times 6.67}{0.0218 + 6.67} \times \frac{1}{4} = 0.00473$$

$$W_{\text{p}}^{\alpha-\text{Fe}-\text{C}-\text{Si}} = \frac{0.10842 \times 0.0218}{0.0218 + 6.67} = 0.00035$$

$$W_P^{\alpha-\text{Fe}-\text{C}-\text{Ni}} = \frac{0.0189 \times 0.0218}{0.0218 + 6.67} = 0.00006$$

式中, 下角 P 表示接近平衡的 α 相权重。

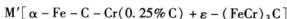
为了方便下文的计算, 将 Si、Ni 结构单元的高温相变及权重也汇总于表 6-4 中。

表 6-4 Si、Ni 结构单元的高温相变产物及其权重

相变及产物	相变产物的权重 W
$\varepsilon - (\text{FeSi})_3\text{C} \xrightarrow{\text{高温回火}} \theta - (\text{FeSi})_3\text{C}$	$W_{\varepsilon \rightarrow \theta}^{\theta - (\text{FeSi})_3\text{C}} = 0.03204$
$\varepsilon - (\text{FeNi})_3\text{C} \xrightarrow{\text{高温回火}} \theta - (\text{FeNi})_3\text{C}$	$W_{\varepsilon \rightarrow \theta}^{\theta - (\text{FeNi})_3\text{C}} = 0.00622$
$\alpha - \text{Fe} - \text{C} - \text{Si} (0.25\% \text{C}) \xrightarrow{\text{高温回火}} \begin{cases} \theta - (\text{FeSi})_3\text{C} \\ \alpha - \text{Fe} - \text{C} - \text{Si} \end{cases} \xrightarrow{\text{高温回火}} \begin{cases} \theta_P - (\text{FeSi})_3\text{C} \\ \alpha_P - \text{Fe} - \text{C} - \text{Si} \end{cases}$	$W_{\alpha \rightarrow \theta}^{\theta - (\text{FeSi})_3\text{C}} = 0.02703$ $W_P^{\theta - (\text{FeSi})_3\text{C}} = 0.02702$ $W_P^{\alpha - \text{Fe} - \text{C} - \text{Si}} = 0.00035$
$\alpha - \text{Fe} - \text{C} - \text{Ni} (0.25\% \text{C}) \xrightarrow{\text{高温回火}} \begin{cases} \theta - (\text{FeNi})_3\text{C} \\ \alpha - \text{Fe} - \text{C} - \text{Ni} \end{cases} \xrightarrow{\text{高温回火}} \begin{cases} \theta_P - (\text{FeNi})_3\text{C} \\ \alpha_P - \text{Fe} - \text{C} - \text{Ni} \end{cases}$	$W_{\alpha \rightarrow \theta}^{\theta - (\text{FeNi})_3\text{C}} = 0.00468$ $W_P^{\theta - (\text{FeNi})_3\text{C}} = 0.00473$ $W_P^{\alpha - \text{Fe} - \text{C} - \text{Ni}} = 0.00006$

6.1.3 含 Cr 结构单元的相变及权重

由第 3、4、5 章可知, $\alpha - \text{Fe} - \text{C} - \text{Cr}$ 结构单元最强共价键的键能统计值 E'_A 非常大, 拆开 $\alpha - \text{Fe} - \text{C} - \text{Cr}$ 结构单元的键络需要更大的驱动力, 因此在中温回火阶段的末期 $\alpha - \text{Fe} - \text{C} - \text{Cr}$ 结构单元才分解为回火马氏体:



权重为:

$$W^{\varepsilon - (\text{FeCr})_3\text{C}} = \frac{W^{\alpha' - \text{Fe} - \text{C} - \text{Cr}} \times n_A^{\varepsilon - (\text{FeCr})_3\text{C}}}{n_A^{\alpha' - \text{Fe} - \text{C} - \text{Cr}} + n_A^{\varepsilon - (\text{FeCr})_3\text{C}}} \times \frac{1}{2}$$

$$W^{\alpha - \text{Fe} - \text{C} - \text{Cr}(0.25\% \text{C})} = \frac{W^{\alpha' - \text{Fe} - \text{C} - \text{Cr}} \times n_A^{\alpha - \text{Fe} - \text{C} - \text{Cr}}}{n_A^{\alpha' - \text{Fe} - \text{C} - \text{Cr}} + n_A^{\varepsilon - (\text{FeCr})_3\text{C}}}$$

式中, $W^{\alpha' - \text{Fe} - \text{C} - \text{Cr}} = 0.06191$ 为 $\alpha' - \text{Fe} - \text{C} - \text{Cr}$ 结构单元的权重; $n_A^{\varepsilon - (\text{FeCr})_3\text{C}}$, $n_A^{\alpha - \text{Fe} - \text{C} - \text{Cr}}$ 分别为 $\varepsilon - (\text{FeCr})_3\text{C}$ 和 $\alpha - \text{Fe} - \text{C} - \text{Cr}$ 相最强共价键上的共价电子

对数 n_A 的统计值, 第 3、4 章已经做过计算, 代入数值有:

$$W^{\varepsilon - (\text{FeCr})_3\text{C}} = \frac{0.06191 \times 0.78348}{2 \times (1.26670 + 0.78348)} = 0.01183$$

$$W^{\alpha - \text{Fe} - \text{C} - \text{Cr}(0.25\% \text{C})} = \frac{0.06191 \times 1.26670}{1.26670 + 0.78348} = 0.03825$$

高温回火时, 回火马氏体中的 $\varepsilon - (\text{FeCr})_3\text{C}$ 将转变为 $\theta - (\text{FeCr})_3\text{C}$, 权重为:

$$W_{\varepsilon \rightarrow \theta}^{\theta - (\text{FeCr})_3\text{C}} = \frac{W^{\varepsilon - (\text{FeCr})_3\text{C}}}{2} = \frac{0.01183}{2} = 0.00592$$

$\alpha - \text{Fe} - \text{C} - \text{Cr} (0.25\% \text{C})$ 结构单元也将析出 $\theta - (\text{FeCr})_3\text{C}$, 权重为:

$$W_{(\alpha \rightarrow \theta)}^{\theta - (\text{FeCr})_3\text{C}} = \frac{W^{\alpha - \text{Fe} - \text{C} - \text{Cr}(0.25\% \text{C})} \times n_A^{\theta - (\text{FeCr})_3\text{C}}}{n_A^{\alpha - \text{Fe} - \text{C} - \text{Cr}} + n_A^{\theta - (\text{FeCr})_3\text{C}}} \times \frac{1}{4}$$

即:

$$W_{(\alpha \rightarrow \theta)}^{\theta - (\text{FeCr})_3\text{C}} = \frac{0.03825 \times 1.30872}{1.26670 + 1.30872} \times \frac{1}{4} = 0.00486$$

与之平衡的饱和度更低的 $\alpha - \text{Fe} - \text{C} - \text{Cr}$ 结构单元的权重为:

$$W^{\alpha - \text{Fe} - \text{C} - \text{Cr}} = W^{\alpha - \text{Fe} - \text{C} - \text{Cr}(0.25\% \text{C})} - W_{(\alpha \rightarrow \theta)}^{\theta - (\text{FeCr})_3\text{C}} \times 4$$

即:

$$W^{\alpha - \text{Fe} - \text{C} - \text{Cr}} = 0.03825 - 0.00486 \times 4 = 0.01881$$

6.2 高温回火的强化机制

高温回火的产物为 α 相与渗碳体的混合物, 这种组织称为回火索氏体 $S[\alpha + \theta - [\text{Fe}(\text{M})_3\text{C}]$, 强化机制为界面强化, 强化系数为 α /渗碳体界面的电子密度差 $\Delta\rho$ 的统计值 $\Delta\rho'$, 强化权重即是表 6-2、表 6-4 中相变产物的权重 W 。相界面的电子密度差的统计值 $\Delta\rho'$ 和界面上的原子状态组数 σ 第 5 章已经做过计算, 为下文计算方便, 计算结果列于表 6-5。

表 6-5 $\alpha - \text{Fe}/\theta - [\text{Fe}(\text{M})_3\text{C}]$ 界面电子密度差 $\Delta\rho'$ (0.45% C)

相界面	$\Delta\rho'/\%$	σ	相界面	$\Delta\rho'/\%$	σ
$\alpha - \text{Fe}/\theta - \text{Fe}_3\text{C}$	199.80445	29748	$\alpha - \text{Fe} - \text{C}/\theta - \text{Fe}_3\text{C}$	194.64109	4719276
$\alpha - \text{Fe}/\theta - (\text{FeMn})_3\text{C}$	199.81505	31758	$\alpha - \text{Fe} - \text{C} - \text{Mn}/\theta - (\text{FeMn})_3\text{C}$	194.92655	5392224
$\alpha - \text{Fe}/\theta - (\text{FeSi})_3\text{C}$	199.68821	7504	$\alpha - \text{Fe} - \text{C} - \text{Si}/\theta - (\text{FeSi})_3\text{C}$	191.21153	307888
$\alpha - \text{Fe}/\theta - (\text{FeNi})_3\text{C}$	199.77016	25795	$\alpha - \text{Fe} - \text{C} - \text{Ni}/\theta - (\text{FeNi})_3\text{C}$	193.86391	4005155
$\alpha - \text{Fe}/\theta - (\text{FeCr})_3\text{C}$	199.69930	27336	$\alpha - \text{Fe} - \text{C} - \text{Cr}/\theta - (\text{FeCr})_3\text{C}$	191.76431	3727896

6.3 高温回火强度计算

6.3.1 含 C、Mn 结构单元强度的计算

由表 6-2 可知, 高温回火产物 $\theta - \text{Fe}_3\text{C}$ 、 $\theta - (\text{FeMn})_3\text{C}$ 有两种不同的情况, 一种由 ε -碳化物和 $\alpha - \text{Fe} - \text{C}$ (0.25% C)、 $\alpha - \text{Fe} - \text{C} - \text{Mn}$ (0.25% C) 中析出, 之后又聚合并与 $\alpha - \text{Fe}$ 组成相界面 $\alpha - \text{Fe}/\theta - \text{Fe}_3\text{C}$ 、 $\alpha - \text{Fe}/\theta - (\text{FeMn})_3\text{C}$; 一种由更低饱和度的 α 相中析出, 与具有平衡成分的 $\alpha - \text{Fe} - \text{C}$ 、 $\alpha - \text{Fe} - \text{C} - \text{Mn}$ 组成相界面 $\alpha - \text{Fe} - \text{C}/\theta - \text{Fe}_3\text{C}$ 、 $\alpha - \text{Fe} - \text{C}/\theta - (\text{FeMn})_3\text{C}$; 因此同样是 θ -渗碳体, 但产生的强化效果是不同的, 必须分开计算。

$\alpha - \text{Fe}/\theta - \text{Fe}_3\text{C}$ 、 $\alpha - \text{Fe}/\theta - (\text{FeMn})_3\text{C}$ 相界面的强度改变量 $\Delta\sigma_b$ 为:

$$\Delta\sigma_b^{\alpha - \text{Fe}/\theta - \text{Fe}_3\text{C}} = \sigma_b^{\alpha - \text{Fe}} \times \Delta\rho'^{\alpha - \text{Fe}/\theta - \text{Fe}_3\text{C}} \times W^{\theta - \text{Fe}_3\text{C}}$$

$$\Delta\sigma_b^{\alpha - \text{Fe}/\theta - (\text{FeMn})_3\text{C}} = \sigma_b^{\alpha - \text{Fe}} \times \Delta\rho'^{\alpha - \text{Fe}/\theta - (\text{FeMn})_3\text{C}} \times W^{\theta - (\text{FeMn})_3\text{C}}$$

将 $\Delta\sigma_b^{\alpha - \text{Fe}} = 275\text{MPa}$ 和表 6-2 中的 W 值、表 6-5 中的 $\Delta\rho'$ 值代入, 有:

$$\Delta\sigma_b^{\alpha - \text{Fe}/\theta - \text{Fe}_3\text{C}} = 275 \times 1.99804 \times 0.19856 = 109.10098\text{MPa}$$

$$\Delta\sigma_b^{\alpha - \text{Fe}/\theta - (\text{FeMn})_3\text{C}} = 275 \times 1.99815 \times 0.07732 = 42.48666\text{MPa}$$

对于 $\alpha - \text{Fe} - \text{C}/\theta - \text{Fe}_3\text{C}$ 、 $\alpha - \text{Fe} - \text{C}/\theta - (\text{FeMn})_3\text{C}$ 的强度改变量, 必须考虑 $\alpha - \text{Fe} - \text{C}$ 、 $\alpha - \text{Fe} - \text{C} - \text{Mn}$ 的固溶强化, 然后再计算界面强化量, 故有:

$$\Delta\sigma_b^{\alpha - \text{Fe} - \text{C}/\theta - \text{Fe}_3\text{C}} = \sigma_b^{\alpha - \text{Fe}} \times S^{\alpha - \text{Fe} - \text{C}} \times \Delta\rho'^{\alpha - \text{Fe} - \text{C}/\theta - \text{Fe}_3\text{C}} \times W^{\theta - \text{Fe}_3\text{C}}$$

$$\Delta\sigma_b^{\alpha - \text{Fe} - \text{C} - \text{Mn}/\theta - (\text{FeMn})_3\text{C}} = \sigma_b^{\alpha - \text{Fe}} \times S^{\alpha - \text{Fe} - \text{C} - \text{Mn}} \times \Delta\rho'^{\alpha - \text{Fe} - \text{C} - \text{Mn}/\theta - (\text{FeMn})_3\text{C}} \times W^{\theta - (\text{FeMn})_3\text{C}}$$

式中, $S^{\alpha - \text{Fe} - \text{C}}$ 、 $S^{\alpha - \text{Fe} - \text{C} - \text{Mn}}$ 为 $\alpha - \text{Fe} - \text{C}$ 、 $\alpha - \text{Fe} - \text{C} - \text{Mn}$ 结构单元的固溶强化系数, $S^{\alpha - \text{Fe} - \text{C}} = 2.69440$, $S^{\alpha - \text{Fe} - \text{C} - \text{Mn}} = 2.75121$, 第 3 章已经做过计算, 本文直接引用。结合表 6-2 和表 6-5 的 W 、 $\Delta\rho'$ 值, 有:

$$\Delta\sigma_b^{\alpha - \text{Fe} - \text{C}/\theta - \text{Fe}_3\text{C}} = 165 \times 2.69440 \times 1.94641 \times 0.08845 = 76.53819\text{MPa}$$

$$\Delta\sigma_b^{\alpha - \text{Fe} - \text{C} - \text{Mn}/\theta - (\text{FeMn})_3\text{C}} = 165 \times 2.75121 \times 1.94927 \times 0.03291 = 29.12109\text{MPa}$$

高温回火后, 接近平衡成分的 α -Fe-C、 α -Fe-C-Mn 相强度的改变量为:

$$\Delta\sigma_b^{\alpha\text{-Fe-C}} = \sigma_b^{\alpha\text{-Fe}} \times (S^{\alpha\text{-Fe-C}} - 1) \times W_P^{\alpha\text{-Fe-C}}$$

$$\Delta\sigma_b^{\alpha\text{-Fe-C-Mn}} = \sigma_b^{\alpha\text{-Fe-C-Mn}} \times (S^{\alpha\text{-Fe-C-Mn}} - 1) \times W_P^{\alpha\text{-Fe-C-Mn}}$$

式中, $S^{\alpha\text{-Fe-C}}$ 、 $S^{\alpha\text{-Fe-C-Mn}}$ 意义与上面相同; 角标 P 表示“平衡”。

代入表 6-2 中的 $W_P^{\alpha\text{-Fe-C}}$ 、 $W_P^{\alpha\text{-Fe-C-Mn}}$ 及 $\sigma_b^{\alpha\text{-Fe}}$ 、 S 值有:

$$\Delta\sigma_b^{\alpha\text{-Fe-C}} = 165 \times (2.69440 - 1) \times 0.00116 = 0.32431 \text{ MPa}$$

$$\Delta\sigma_b^{\alpha\text{-Fe-Mn}} = 165 \times (2.75121 - 1) \times 0.00043 = 0.12425 \text{ MPa}$$

6.3.2 含 Si、Ni 结构单元强度的计算

见表 6-4 中含 Si、Ni 的结构单元高温回火后, 组织中的 θ -渗碳体也有两种情况。一种由 ε -碳化物和 α -Fe-C-Si (Ni) (0.25% C) 结构单元变形成并与 α -Fe 组成相界面 α -Fe/ θ -(FeSi)₃C、 α -Fe/ θ -(FeNi)₃C 的 θ -(FeSi)₃C 和 θ -(FeNi)₃C; 一种由更低饱和度的 α 相中析出, 与具有平衡成分的 α -Fe-C-Si、 α -Fe-C-Ni 相组成相界面 α -Fe-C-Si/ θ -(FeSi)₃C、 α -Fe-C-Ni/ θ -(FeNi)₃C; 与含 C、Mn 结构单元的计算一样, 它们的强度改变量可用相同形式的公式来计算。

对于由 ε -碳化物转变的 θ -渗碳体, 有:

$$\Delta\sigma_b^{\alpha\text{-Fe}/\theta\text{-(FeSi)}_3\text{C}} = \Delta\sigma_b^{\alpha\text{-Fe}} \times \Delta\rho'^{\alpha\text{-Fe}/\theta\text{-(FeSi)}_3\text{C}} \times W_{\varepsilon\rightarrow\theta}^{\theta\text{-(FeSi)}_3\text{C}}$$

$$\Delta\sigma_b^{\alpha\text{-Fe}/\theta\text{-(FeNi)}_3\text{C}} = \Delta\sigma_b^{\alpha\text{-Fe}} \times \Delta\rho'^{\alpha\text{-Fe}/\theta\text{-(FeNi)}_3\text{C}} \times W_{\varepsilon\rightarrow\theta}^{\theta\text{-(FeNi)}_3\text{C}}$$

代入 $\Delta\sigma_b^{\alpha\text{-Fe}}$ 及表 6-5、表 6-2 中相应的 $\Delta\rho'$ 和 W , 有:

$$\Delta\sigma_b^{\alpha\text{-Fe}/\theta\text{-(FeSi)}_3\text{C}} = 275 \times 1.99688 \times 0.03204 = 17.59451 \text{ MPa}$$

$$\Delta\sigma_b^{\alpha\text{-Fe}/\theta\text{-(FeNi)}_3\text{C}} = 275 \times 1.99770 \times 0.00622 = 3.41707 \text{ MPa}$$

对由 α -Fe-C-Si (Ni) (0.25% C) 析出的 θ -渗碳体有:

$$\Delta\sigma_b^{\alpha\text{-Fe}/\theta\text{-[FeSi(Ni)]}_3\text{C}} = \sigma_b^{\alpha\text{-Fe}} \times \Delta\rho'^{\alpha\text{-Fe}/\theta\text{-[FeSi(Ni)]}_3\text{C}} \times W_{\alpha 0.25\% \text{C} \rightarrow \theta}^{\theta\text{-[FeSi(Ni)]}_3\text{C}}$$

代入表 6-5 中的 $\Delta\rho'$ 和表 6-2 中的 W , 则有:

$$\Delta\sigma_{b(\alpha 0.25\% C \rightarrow \theta - (FeSi)_3C)}^{\alpha - Fe/\theta - (FeSi)_3C} = 275 \times 1.99688 \times 0.02703 = 14.84331 \text{ MPa}$$

$$\Delta\sigma_{b(\alpha 0.25\% C \rightarrow \theta - (FeNi)_3C)}^{\alpha - Fe/\theta - (FeNi)_3C} = 275 \times 1.99770 \times 0.00468 = 2.57104 \text{ MPa}$$

对于由更低饱和度的 α 相中析出, 与其有平衡成分的 $\alpha - Fe - C - Si$ 、 $\alpha - Fe - C - Ni$ 相组成的相界面的 θ -渗碳体, 强度的改变量可以用下列公式计算:

$$\begin{aligned} \Delta\sigma_{b(\alpha \rightarrow \theta - [FeSi(Ni)]_3C)}^{\alpha - Fe - C - Si(Ni)/\theta - [FeSi(Ni)]_3C} \\ = \sigma_b^{\alpha - Fe} \times S^{\alpha - Fe - C - Si(Ni)} \times \Delta\rho'^{\alpha - Fe - C - Si(Ni)/\theta - [FeSi(Ni)]_3C} \times W_p^{\theta - [FeSi(Ni)]_3C} \end{aligned}$$

式中, $S^{\alpha - Fe - C - Si(Ni)}$ 为 $\alpha - Fe - C - Si$ 及 $\alpha - Fe - C - Ni$ 的固溶强化系数, $S^{\alpha - Fe - C - Si} = 3.42151$, $S^{\alpha - Fe - C - Ni} = 3.33275$, 第 3 章中已经做过计算, 在此直接引用。代入表 6-5 及表 6-2 中相应的 $\Delta\rho'$ 和 W_p 值, 则有:

$$\Delta\sigma_{b(\alpha \rightarrow \theta - (FeSi)_3C)}^{\alpha - Fe - C - Si/\theta - (FeSi)_3C} = 275 \times 3.42151 \times 1.91212 \times 0.02702 = 48.61284 \text{ MPa}$$

$$\Delta\sigma_{b(\alpha \rightarrow \theta - (FeNi)_3C)}^{\alpha - Fe - C - Ni/\theta - (FeNi)_3C} = 275 \times 3.33275 \times 1.93864 \times 0.00473 = 8.40415 \text{ MPa}$$

对于高温回火后具有平衡成分的 $\alpha - Fe - C - Si$ 、 $\alpha - Fe - C - Ni$ 相, 强度的改变量有公式:

$$\Delta\sigma_b^{\alpha - Fe - C - Si(Ni)} = \sigma_b^{\alpha - Fe} \times (S^{\alpha - Fe - C - Si(Ni)} - 1) \times W_p^{\alpha - Fe - C - Si(Ni)} \quad \text{代入相应}$$

的数值, 则有:

$$\Delta\sigma_b^{\alpha - Fe - C - Si} = 275 \times (3.42151 - 1) \times 0.00035 = 0.23307 \text{ MPa}$$

$$\Delta\sigma_b^{\alpha - Fe - C - Ni} = 275 \times (3.33275 - 1) \times 0.00006 = 0.03849 \text{ MPa}$$

6.3.3 含 Cr 结构单元强度改变量的计算

由于 $\alpha - Fe - C - Cr$ 结构单元的共价键键能 E'_A 非常大, 阻碍 $\alpha - Fe - C - Cr$ 结构的相变, 所以直至高温回火时 $\alpha - Fe - C - Cr$ 结构单元才分解为回火屈氏体。

$$\Delta\sigma_{b(\alpha \rightarrow \theta - (\text{FeCr})_3\text{C})}^{\alpha - \text{Fe} - \text{C} - \text{Cr}/\theta - (\text{FeCr})_3\text{C}} = \sigma_b^{\alpha' - \text{Fe}} \times S^{\alpha - \text{Fe} - \text{C} - \text{Cr}} \times \Delta\rho^{\alpha - \text{Fe} - \text{C} - \text{Cr}/\theta - (\text{FeCr})_3\text{C}} \times W_{(\alpha \rightarrow \theta)}^{\theta - (\text{FeCr})_3\text{C}}$$

$$\Delta\sigma_{b(\alpha \rightarrow \theta - (\text{FeCr})_3\text{C})}^{\alpha - \text{Fe} - \text{C} - \text{Cr}/\theta - (\text{FeCr})_3\text{C}} = \sigma_b^{\alpha' - \text{Fe}} \times S^{\alpha - \text{Fe} - \text{C} - \text{Cr}} \times \Delta\rho^{\alpha - \text{Fe} - \text{C} - \text{Cr}/\theta - (\text{FeCr})_3\text{C}} \times W_{(\alpha \rightarrow \theta)}^{\theta - (\text{FeCr})_3\text{C}}$$

$$\Delta\sigma_b^{\alpha - \text{Fe} - \text{C} - \text{Cr}} = \sigma_b^{\alpha - \text{Fe}} \times (S^{\alpha - \text{Fe} - \text{C} - \text{Cr}} - 1) \times W^{\alpha - \text{Fe} - \text{C} - \text{Cr}}$$

式中, $\sigma_b^{\alpha' - \text{Fe}}$ 为无碳马氏体强度, $\sigma_b^{\alpha' - \text{Fe}} = 307\text{MPa}$; $S^{\alpha - \text{Fe} - \text{C} - \text{Cr}}$ 为 $\alpha - \text{Fe} - \text{C} - \text{Cr}$ 结构单元的固溶强化系数, $S^{\alpha - \text{Fe} - \text{C} - \text{Cr}} = 3.28552$; $\Delta\rho^{\alpha - \text{Fe} - \text{C} - \text{Cr}/\theta - (\text{FeCr})_3\text{C}}$ 为 $\theta - (\text{FeCr})_3\text{C}$ 析出后与母相 $\alpha - \text{Fe} - \text{C} - \text{Cr}$ 产生的界面电子密度差 $\Delta\rho$ 的统计值, 第3、4章均已经做过计算。代入数值有:

$$\Delta\sigma_{b(\alpha \rightarrow \theta - (\text{FeCr})_3\text{C})}^{\alpha - \text{Fe} - \text{C} - \text{Cr}/\theta - (\text{FeCr})_3\text{C}} = 307 \times 3.28552 \times 1.91764 \times 0.00529 = 11.45068\text{MPa}$$

$$\Delta\sigma_{b(\alpha \rightarrow \theta - (\text{FeCr})_3\text{C})}^{\alpha - \text{Fe} - \text{C} - \text{Cr}/\theta - (\text{FeCr})_3\text{C}} = 307 \times 3.28552 \times 1.91764 \times 0.00486 = 9.40039\text{MPa}$$

$$\Delta\sigma_b^{\alpha - \text{Fe} - \text{C} - \text{Cr}} = 307 \times (3.28552 - 1) \times 0.01881 = 13.19812\text{MPa}$$

6.3.4 $\alpha - \text{Fe} - \text{M}$ 结构单元强度的计算

如第4章所述, 45 钢淬火和中温回火后组织中还有 $\alpha - \text{Fe} - \text{Mn}$ 、 $\alpha - \text{Fe} - \text{Si}$ 、 $\alpha - \text{Fe} - \text{Ni}$ 、 $\alpha - \text{Fe} - \text{Cr}$ 结构单元或相, 它们还与 $\alpha - \text{Fe}$ 组成 $\alpha - \text{Fe}/\alpha - \text{Fe} - \text{Mn}$ 、 $\alpha - \text{Fe}/\alpha - \text{Fe} - \text{Si}$ 、 $\alpha - \text{Fe}/\alpha - \text{Fe} - \text{Ni}$ 、 $\alpha - \text{Fe}/\alpha - \text{Fe} - \text{Cr}$ 相界面。高温回火时, $\alpha - \text{Fe} - \text{M}$ 结构单元或相及 $\alpha - \text{Fe}/\alpha - \text{Fe} - \text{M}$ 界面的相变应力进一步消除, $\alpha - \text{Fe}$ 相强度为 $\sigma_b^{\alpha - \text{Fe}} = 165\text{MPa}$, $165/275 = 0.6$ 为应力消除系数。

高温回火后, 由于淬火应力或相变应力的消除, 所以 $\alpha - \text{Fe} - \text{M}$ 结构单元的强度改变量应为:

$$\Delta\sigma_b^{\alpha - \text{Fe} - \text{M}} = 0.6 \times \Delta\sigma_b^{\alpha' - \text{Fe} - \text{M}} = 0.6 \times 30.33535 = 18.20121\text{MPa}$$

$$\Delta\sigma_b^{\alpha - \text{Fe}/\alpha - \text{Fe} - \text{M}} = 0.6 \times \Delta\sigma_b^{\alpha' - \text{Fe}/\alpha' - \text{Fe} - \text{M}} = 0.6 \times 8.91873 = 5.35124\text{MPa}$$

式中, $\Delta\sigma_b^{\alpha - \text{Fe} - \text{M}} = 30.33535\text{MPa}$ 为中温回火后 $\alpha - \text{Fe} - \text{M}$ 的强度增量, $\Delta\sigma_b^{\alpha - \text{Fe}/\alpha - \text{Fe} - \text{M}} = 8.91873\text{MPa}$ 为中温回火后 $\alpha - \text{Fe}/\alpha - \text{Fe} - \text{M}$ 界面的强度增量, 第4章均有计算。

6.3.5 高温回火产物强度计算

45 钢淬火马氏体高温回火的强度等于基体强度与高温回火后各结构单元强

度增量之和。将上面各个结构单元的强度增量相加, 则有: $\Sigma \Delta \sigma_b^S = 411.01160 \text{ MPa}$ 。高温回火后, 基体强度由淬火的 307 MPa 降低为 $\alpha - \text{Fe}$ 的最高强度值 275 MPa , 所以高温回火产物的强度 $\sigma_b^S = 275 + 411.01160 = 686.01160 \text{ MPa}$ 。

6.4 高温回火伸长率的计算

45 钢高温回火后, 伸长率应与强化系数成反比, 由于高温回火后, $\alpha' - \text{Fe}$ 的应力已经消除, 因此 α 相的伸长率应该为 $\alpha - \text{Fe}$ 的伸长率, 即 $\delta^{\alpha - \text{Fe}} = 30\% \sim 50\%$ 。高温回火后回火索氏体不是平衡态, 因此取基体 α 相的伸长率为 30% 。

6.4.1 含 C、Mn 结构单元伸长率的计算

中温回火时由 $\varepsilon - \text{渗碳体}$ 形成又在高温回火时聚合的 $\theta - \text{渗碳体}$ 的伸长率为:

$$\Delta \delta_{\varepsilon \rightarrow \theta - \text{Fe}_3\text{C}}^{\alpha - \text{Fe}/\theta - \text{Fe}_3\text{C}} = \delta^{\alpha - \text{Fe}} \times \frac{1}{\Delta \rho^{\alpha - \text{Fe}/\theta - \text{Fe}_3\text{C}}} \times W_{\varepsilon \rightarrow \theta}^{\theta - \text{Fe}_3\text{C}}$$

$$\Delta \delta_{\varepsilon \rightarrow \theta - (\text{FeMn})_3\text{C}}^{\alpha - \text{Fe}/\theta - (\text{FeMn})_3\text{C}} = \delta^{\alpha - \text{Fe}} \times \frac{1}{\Delta \rho^{\alpha - \text{Fe}/\theta - (\text{FeMn})_3\text{C}}} \times W_{\varepsilon \rightarrow \theta}^{\theta - (\text{FeMn})_3\text{C}}$$

式中, $\Delta \delta^{\alpha - \text{Fe}} = 30\%$; $\Delta \rho'$ 值见表 6-5; W 值见表 6-2; 代入数值有:

$$\Delta \delta_{\varepsilon \rightarrow \theta - \text{Fe}_3\text{C}}^{\alpha - \text{Fe}/\theta - \text{Fe}_3\text{C}} = 30 \times \frac{1}{1.99804} \times 0.12261 = 1.84095\%$$

$$\Delta \delta_{\varepsilon \rightarrow \theta - (\text{FeMn})_3\text{C}}^{\alpha - \text{Fe}/\theta - (\text{FeMn})_3\text{C}} = 30 \times \frac{1}{1.99815} \times 0.04784 = 0.71826\%$$

中温回火时, 由 $\alpha - \text{Fe} - \text{C}$ ($0.25\% \text{ C}$) 和 $\alpha - \text{Fe} - \text{C} - \text{M}$ ($0.25\% \text{ C}$) 析出又在高温回火时聚合的 $\theta - \text{渗碳体}$ 的伸长率为:

$$\Delta \delta_{\alpha 0.25\% \text{ C} \rightarrow \theta - \text{Fe}_3\text{C}}^{\alpha - \text{Fe}/\theta - \text{Fe}_3\text{C}} = \frac{30 \times 0.07595}{1.99804} = 1.14037\%$$

$$\Delta \delta_{\alpha 0.25\% \text{ C} \rightarrow \theta - (\text{FeMn})_3\text{C}}^{\alpha - \text{Fe}/\theta - (\text{FeMn})_3\text{C}} = \frac{30 \times 0.02948}{1.99815} = 0.44261\%$$

由更低饱和度的 $\alpha - \text{Fe} - \text{C}$ 、 $\alpha - \text{Fe} - \text{C} - \text{Mn}$ 结构单元中析出的 $\theta - \text{Fe}_3\text{C}$ 、 $\theta - (\text{FeMn})_3\text{C}$ 产生的伸长率为:

$$\Delta \delta_{\alpha \rightarrow \theta - \text{Fe}_3\text{C}}^{\alpha - \text{Fe} - \text{C}/\theta - \text{Fe}_3\text{C}} = \delta^{\alpha - \text{Fe}} \times \frac{1}{S^{\alpha - \text{Fe} - \text{C}}} \times \frac{1}{\Delta \rho^{\alpha - \text{Fe} - \text{C}/\theta - \text{Fe}_3\text{C}}} \times W_{\text{P} \rightarrow \theta}^{\theta - \text{Fe}_3\text{C}}$$

$$\Delta\delta_{\alpha \rightarrow \theta - (\text{FeMn})_3\text{C}}^{\alpha - \text{Fe} - \text{C} - \text{Mn}/\theta - (\text{FeMn})_3\text{C}} = \delta^{\alpha - \text{Fe}} \times \frac{1}{S^{\alpha - \text{Fe} - \text{C} - \text{Mn}}} \times \frac{1}{\Delta\rho'^{\alpha - \text{Fe} - \text{C} - \text{Mn}/\theta - (\text{FeMn})_3\text{C}}} \times W_{\text{Fe} \rightarrow \theta}^{\theta - (\text{FeMn})_3\text{C}}$$

式中, $\Delta\delta^{\alpha - \text{Fe}} = 10.41215\%$; $S^{\alpha - \text{Fe} - \text{C}}$, $S^{\alpha - \text{Fe} - \text{C} - \text{Mn}}$ 与上节中相同; W 见表 6-2, 代入数值有:

$$\Delta\delta_{\alpha \rightarrow \theta - \text{Fe}_3\text{C}}^{\alpha - \text{Fe} - \text{C}/\theta - \text{Fe}_3\text{C}} = 10.41215\% \times \frac{1}{2.69440} \times \frac{1}{1.94641} \times 0.08845 = 0.17561\%$$

$$\Delta\delta_{\alpha \rightarrow \theta - (\text{FeMn})_3\text{C}}^{\alpha - \text{Fe} - \text{C} - \text{Mn}/\theta - (\text{FeMn})_3\text{C}} = 10.41215\% \times \frac{1}{2.75121} \times \frac{1}{1.94927} \times 0.03291 = 0.06390\%$$

6.4.2 含 Si、Ni 结构单元伸长率的计算

由 $\varepsilon - (\text{FeSi})_3\text{C}$ 、 $\varepsilon - (\text{FeNi})_3\text{C}$ 溶解后形成的 $\theta - (\text{FeSi})_3\text{C}$ 、 $\theta - (\text{FeNi})_3\text{C}$ 产生的伸长率为:

$$\Delta\delta_{\varepsilon \rightarrow \theta - (\text{FeSi})_3\text{C}}^{\alpha - \text{Fe}/\theta - (\text{FeSi})_3\text{C}} = \delta^{\alpha - \text{Fe}} \times \frac{1}{\Delta\rho'^{\alpha - \text{Fe}/\theta - (\text{FeSi})_3\text{C}}} \times W_{\varepsilon \rightarrow \theta}^{\theta - (\text{FeSi})_3\text{C}}$$

$$\Delta\delta_{\varepsilon \rightarrow \theta - (\text{FeNi})_3\text{C}}^{\alpha - \text{Fe}/\theta - (\text{FeNi})_3\text{C}} = \delta^{\alpha - \text{Fe}} \times \frac{1}{\Delta\rho'^{\alpha - \text{Fe}/\theta - (\text{FeNi})_3\text{C}}} \times W_{\varepsilon \rightarrow \theta}^{\theta - (\text{FeNi})_3\text{C}}$$

式中, $\Delta\rho'$ 见表 6-5; W 见表 6-2; 代入数值有:

$$\Delta\delta_{\varepsilon \rightarrow \theta - (\text{FeSi})_3\text{C}}^{\alpha - \text{Fe}/\theta - (\text{FeSi})_3\text{C}} = 30 \times \frac{1}{1.99688} \times 0.03204 = 0.48135\%$$

$$\Delta\delta_{\varepsilon \rightarrow \theta - (\text{FeNi})_3\text{C}}^{\alpha - \text{Fe}/\theta - (\text{FeNi})_3\text{C}} = 30 \times \frac{1}{1.99770} \times 0.00622 = 0.09341\%$$

由 $\alpha - \text{Fe} - \text{C} - \text{Si}$ (0.25% C)、 $\alpha - \text{Fe} - \text{C} - \text{Ni}$ (0.25% C) 析出的 $\theta - (\text{FeSi})_3\text{C}$ 、 $\theta - (\text{FeNi})_3\text{C}$ 产生界面强化产生的伸长率为:

$$\Delta\delta_{\alpha 0.25\% \text{C} \rightarrow \theta - (\text{FeSi})_3\text{C}}^{\alpha - \text{Fe}/\theta - (\text{FeSi})_3\text{C}} = \delta^{\alpha - \text{Fe}} \times \frac{1}{\Delta\rho'^{\alpha - \text{Fe}/\theta - (\text{FeSi})_3\text{C}}} \times W_{\alpha \rightarrow \theta}^{\theta - (\text{FeSi})_3\text{C}}$$

$$\Delta\delta_{\alpha 0.25\% \text{C} \rightarrow \theta - (\text{FeNi})_3\text{C}}^{\alpha - \text{Fe}/\theta - (\text{FeNi})_3\text{C}} = \delta^{\alpha - \text{Fe}} \times \frac{1}{\Delta\rho'^{\alpha - \text{Fe}/\theta - (\text{FeNi})_3\text{C}}} \times W_{\alpha \rightarrow \theta}^{\theta - (\text{FeNi})_3\text{C}}$$

式中, $\Delta\rho'$ 见表 6-5; W 见表 6-4, 代入数值则有:

$$\Delta\delta_{\alpha 0.25\text{C} \rightarrow \theta - (\text{FeSi})_3\text{C}}^{\alpha - \text{Fe}/\theta - (\text{FeSi})_3\text{C}} = 30 \times \frac{1}{1.99688} \times 0.02703 = 0.40608\%$$

$$\Delta\delta_{\alpha 0.25\text{C} \rightarrow \theta - (\text{FeNi})_3\text{C}}^{\alpha - \text{Fe} - \text{C} - \text{Ni}/\theta - (\text{FeNi})_3\text{C}} = 30 \times \frac{1}{1.99770} \times 0.00468 = 0.07028\%$$

由更低饱和度的 $\alpha - \text{Fe} - \text{C} - \text{Si}$, $\alpha - \text{Fe} - \text{C} - \text{Ni}$ 析出的 $\theta - (\text{FeSi})_3\text{C}$ 、 $\theta - (\text{FeNi})_3\text{C}$ 界面强化引起的伸长率为:

$$\Delta\delta_{\alpha \rightarrow \theta - (\text{FeSi})_3\text{C}}^{\alpha - \text{Fe} - \text{C} - \text{Si}/\theta - (\text{FeSi})_3\text{C}} = \delta_{\alpha - \text{Fe}} \times \frac{1}{S_{\alpha - \text{Fe} - \text{C} - \text{Si}}} \times \frac{1}{\Delta\rho_{\alpha - \text{Fe} - \text{C} - \text{Si}/\theta - (\text{FeSi})_3\text{C}}} \times W_{\text{P}}^{\theta - (\text{FeSi})_3\text{C}}$$

$$\Delta\delta_{\alpha \rightarrow \theta - (\text{FeNi})_3\text{C}}^{\alpha - \text{Fe} - \text{C} - \text{Ni}/\theta - (\text{FeNi})_3\text{C}} = \delta_{\alpha - \text{Fe}} \times \frac{1}{S_{\alpha - \text{Fe} - \text{C} - \text{Ni}}} \times \frac{1}{\Delta\rho_{\alpha - \text{Fe} - \text{C} - \text{Ni}/\theta - (\text{FeNi})_3\text{C}}} \times W_{\text{P}}^{\theta - (\text{FeNi})_3\text{C}}$$

式中, $S_{\alpha - \text{Fe} - \text{C} - \text{Si}}$ 、 $S_{\alpha - \text{Fe} - \text{C} - \text{Ni}}$ 分别为 $\alpha - \text{Fe} - \text{C} - \text{Si}$, $\alpha - \text{Fe} - \text{C} - \text{Ni}$ 结构单元的固溶强化系数, $S_{\alpha - \text{Fe} - \text{C} - \text{Si}} = 3.42151$, $S_{\alpha - \text{Fe} - \text{C} - \text{Ni}} = 3.33275$; $\Delta\rho'$ 值见表 6-5; W_{P} 值见表 6-4, 代入数值有:

$$\Delta\delta_{\alpha \rightarrow \theta - (\text{FeSi})_3\text{C}}^{\alpha - \text{Fe} - \text{C} - \text{Si}/\theta - (\text{FeSi})_3\text{C}} = 10.41215 \times \frac{1}{3.42151} \times \frac{1}{1.91212} \times 0.02702 = 0.04300\%$$

$$\Delta\delta_{\alpha \rightarrow \theta - (\text{FeNi})_3\text{C}}^{\alpha - \text{Fe} - \text{C} - \text{Ni}/\theta - (\text{FeNi})_3\text{C}} = 10.41215 \times \frac{1}{3.33275} \times \frac{1}{1.93864} \times 0.00473 = 0.00762\%$$

6.4.3 含 Cr 结构单元伸长率的计算

如前面所述, 由于 $\alpha - \text{Fe} - \text{C} - \text{Cr}$ 结构单元的共价键能 E_A' 非常大, 具有很高的抗回火能力, 因此高温回火时才能分解为回火屈氏体。产生的伸长率为:

$$\Delta\delta_{\alpha \rightarrow \theta - (\text{FeCr})_3\text{C}}^{\alpha - \text{Fe} - \text{C} - \text{Cr}/\theta - (\text{FeCr})_3\text{C}} = \delta_{\alpha'}^{\alpha - \text{Fe}} \times \frac{1}{S_{\alpha - \text{Fe} - \text{C} - \text{Cr}}} \times \frac{1}{\Delta\rho_{\alpha - \text{Fe} - \text{C} - \text{Cr}/\theta - (\text{FeCr})_3\text{C}}} \times W_{\alpha \rightarrow \theta}^{\theta - (\text{FeCr})_3\text{C}}$$

$$\Delta\delta_{\alpha \rightarrow \theta - (\text{FeCr})_3\text{C}}^{\alpha - \text{Fe} - \text{C} - \text{Cr}/\theta - (\text{FeCr})_3\text{C}} = \delta_{\alpha'}^{\alpha - \text{Fe}} \times \frac{1}{S_{\alpha - \text{Fe} - \text{C} - \text{Cr}}} \times \frac{1}{\Delta\rho_{\alpha - \text{Fe} - \text{C} - \text{Cr}/\theta - (\text{FeCr})_3\text{C}}} \times W_{\alpha \rightarrow \theta}^{\theta - (\text{FeCr})_3\text{C}}$$

式中, $\delta_{\alpha'}^{\alpha - \text{Fe}}$ 为无碳马氏体的伸长率, $\delta_{\alpha'}^{\alpha - \text{Fe}} = 30\%$; $S_{\alpha - \text{Fe} - \text{C} - \text{Cr}}$ 为 $\alpha - \text{Fe} - \text{C} - \text{Cr}$ 结构单元的固溶强化系数, $S_{\alpha - \text{Fe} - \text{C} - \text{Cr}} = 3.28552$; $\Delta\rho_{\alpha - \text{Fe} - \text{C} - \text{Cr}/\theta - (\text{FeCr})_3\text{C}}$ 为 $\theta - (\text{FeCr})_3\text{C}$ 与基体 $\alpha - \text{Fe} - \text{C} - \text{Cr}$ 界面的电子密度差的统计值, $\Delta\rho_{\alpha - \text{Fe} - \text{C} - \text{Cr}/\theta - (\text{FeCr})_3\text{C}}' = 191.76431\%$, 代入数值则有:

$$\Delta\delta_{e \rightarrow \theta - (FeCr)_3C}^{\alpha - Fe - C - Cr/\theta - (FeCr)_3C} = 30 \times \frac{1}{3.28552} \times \frac{1}{1.91764} \times 0.00592 = 0.02819\%$$

$$\Delta\delta_{\alpha \rightarrow \theta - (FeCr)_3C}^{\alpha - Fe - C - Cr/\theta - (FeCr)_3C} = 30 \times \frac{1}{3.28552} \times \frac{1}{1.91764} \times 0.00486 = 0.02314\%$$

6.4.4 α -Fe-M 结构单元伸长率的计算

淬火形成的 α' -Fe-M 结构单元, 高温回火时相变应力已经消除, 因此 α' -Fe-M 结构单元将变为 α -Fe-M 结构单元, 因而也产生了伸长率的变化。 α -Fe-M 结构单元是固溶强化, 产生的伸长率 $\Delta\delta_S^{\alpha - Fe - M}$ 可用公式 $\Delta\delta_S^{\alpha - Fe - M} = \delta^{\alpha - Fe} \times \frac{1}{S^{\alpha - Fe - M}} \times W^{\alpha - Fe - M}$ 计算, 式中, $S^{\alpha - Fe - M}$ 为固溶强化系数; $W^{\alpha - Fe - M}$ 为固溶强化权重, 第 3 章已经做过计算, $\delta^{\alpha - Fe} = 50\%$, 代入数值有:

$$\Delta\delta_S^{\alpha - Fe - Mn} = 50 \times \frac{1}{1.22861} \times 0.20780 = 8.45671\%$$

$$\Delta\delta_S^{\alpha - Fe - Si} = 50 \times \frac{1}{1.22804} \times 0.18494 = 7.52989\%$$

$$\Delta\delta_S^{\alpha - Fe - Ni} = 50 \times \frac{1}{1.32578} \times 0.03098 = 1.16837\%$$

$$\Delta\delta_S^{\alpha - Fe - Cr} = 50 \times \frac{1}{1.24104} \times 0.04372 = 1.76143\%$$

$$\sum \Delta\delta_S^{\alpha - Fe - M} = 18.91640\%$$

淬火时, α' -Fe-M 结构单元产生的伸长率 $\Delta\delta_M^{\alpha' - Fe - M}$ 为 3.93920%, 中温回火后为 11.34984%, 高温回火后为 18.91640%, 二者之差 $18.91640\% - 11.34984\% = 7.56656\%$ 即为高温回火后 α -Fe-M 结构单元伸长率的增加量。

对于 α' -Fe/ α' -Fe-M 界面上, 生长的伸长率为 $\Delta\delta^{\alpha' - Fe/\alpha' - Fe - M} = 0.33769\%$ (见第 3 章), 高温回火时转变为 α -Fe/ α -Fe-M 界面上伸长率为 1.62162% ($0.33769 \times \frac{50}{10.41215}$), 中温回火后的 α -Fe/ α -Fe-M 界面伸长率的增加量为 $0.33769 \times \frac{30}{10.41215} = 0.97297\%$ 。所以从淬火到高温回火, α -Fe/ α -Fe-M 界面上又增加了 $1.62162\% - 0.97297\% = 0.64865\%$ 的伸长率。

6.4.5 高温回火伸长率的计算

将上述计算结果做代数和, 则有 $\Sigma \Delta \delta_s = 13.74998\%$, 即从中温回火到高温回火, 相变产物的伸长率又增加了 13.74998% 。中温回火的伸长率为 16.16156% , 所以高温回火的伸长率为:

$$\delta_s = 16.16156\% + 13.74998\% = 29.91154\%$$

6.5 高温回火冲击功的计算

6.5.1 含 C、Mn 结构单元冲击功的计算

由 $\varepsilon - \text{Fe}_3\text{C}$ 、 $\varepsilon - (\text{FeMn})_3\text{C}$ 转变形成的 $\theta - \text{Fe}_3\text{C}$ 、 $\theta - (\text{FeMn})_3\text{C}$ 的冲击功 $\Delta A_K^{\alpha - \text{Fe}/\theta - [\text{Fe}(\text{Mn})]_3\text{C}}$ 可表达为:

$$\Delta A_K^{\alpha - \text{Fe}/\theta - [\text{Fe}(\text{Mn})]_3\text{C}} = A_K^{\alpha - \text{Fe}} \times \frac{1}{\Delta \rho'^{\alpha - \text{Fe}/\theta - [\text{Fe}(\text{Mn})]_3\text{C}}} \times W^{\theta - [\text{Fe}(\text{Mn})]_3\text{C}}$$

式中, $A_K^{\alpha - \text{Fe}}$ 为索氏体基体 $\alpha - \text{Fe}$ 的冲击功, $A_K^{\alpha - \text{Fe}} = 130\text{J}$; 其余项的意义与前面相同, 数值见表 6-5 及表 6-2, 代入数值有:

$$\Delta A_K^{\alpha - \text{Fe}/\theta - \text{Fe}_3\text{C}} = 130 \times \frac{1}{1.99804} \times 0.12261 = 7.97747\text{J}$$

$$\Delta A_K^{\alpha - \text{Fe}/\theta - (\text{FeMn})_3\text{C}} = 130 \times \frac{1}{1.99815} \times 0.04784 = 3.11248\text{J}$$

由 $\alpha - \text{Fe} - \text{C}(0.25\% \text{C})$ 析出的 $\theta - \text{Fe}_3\text{C}$ 、 $\theta - (\text{FeMn})_3\text{C}$ 聚合后的冲击功为:

$$\Delta A_K^{\alpha - \text{Fe}/\theta - \text{Fe}_3\text{C}} = 130 \times \frac{0.07595}{1.99804} = 4.94159\text{J}$$

$$\Delta A_K^{\alpha - \text{Fe}/\theta - (\text{FeMn})_3\text{C}} = 130 \times \frac{0.02948}{1.99815} = 1.91797\text{J}$$

由更低饱和度的 $\alpha - \text{Fe} - \text{C}$ 、 $\alpha - \text{Fe} - \text{C} - \text{M}$ 中析出的 $\theta - \text{Fe}_3\text{C}$ 、 $\theta - (\text{FeMn})_3\text{C}$ 的冲击功可表达为:

$$\begin{aligned} & \Delta A_K^{\alpha - \text{Fe} - \text{C} - (\text{Mn})/\theta - [\text{Fe}(\text{Mn})]_3\text{C}} \\ &= A_K^{\alpha - \text{Fe}} \times \frac{1}{S^{\alpha - \text{Fe} - \text{C} - (\text{Mn})}} \times \frac{1}{\Delta \rho'^{\alpha - \text{Fe} - \text{C} - (\text{Mn})/\theta - [\text{Fe}(\text{Mn})]_3\text{C}}} \times W^{\theta - [\text{Fe}(\text{Mn})]_3\text{C}} \end{aligned}$$

式中, $S^{\alpha-\text{Fe}-\text{C}}$ 、 $S^{\alpha-\text{Fe}-\text{C}-\text{Mn}}$ 与 4.1 节中相同, $\Delta\rho'$ 、 W 与上面相同, 代入数值有:

$$\Delta A_{\text{K}}^{\alpha-\text{Fe}-\text{C}/\theta-\text{Fe}_3\text{C}} = 45.11931 \times \frac{1}{2.69440} \times \frac{1}{1.94641} \times 0.08845 = 0.76096\text{J}$$

$$\Delta A_{\text{K}}^{\alpha-\text{Fe}-\text{C}-\text{Mn}/\theta-(\text{FeMn})_3\text{C}} = 45.11931 \times \frac{1}{2.75121} \times \frac{1}{1.94927} \times 0.03291 = 0.27688\text{J}$$

6.5.2 含 Si、Ni 结构单元冲击功的计算

由 $\varepsilon-(\text{FeSi})_3\text{C}$ 、 $\varepsilon-(\text{FeNi})_3\text{C}$ 溶解后形成的 $\theta-(\text{FeSi})_3\text{C}$ 、 $\theta-(\text{FeNi})_3\text{C}$ 的冲击功可表示为:

$$\Delta A_{\text{K}}^{\alpha-\text{Fe}/\theta-[\text{FeSi}(\text{Ni})]_3\text{C}} = A_{\text{K}}^{\alpha-\text{Fe}} \times \frac{W^{\theta-[\text{FeSi}(\text{Ni})]_3\text{C}}}{\Delta\rho^{\alpha-\text{Fe}/\theta-[\text{FeSi}(\text{Ni})]_3\text{C}}}$$

式中, $\Delta\rho'$ 见表 6-5; W 值见表 6-4, 代入数值有:

$$\Delta A_{\text{K}}^{\alpha-\text{Fe}/\theta-(\text{FeSi})_3\text{C}} = 130 \times \frac{1}{1.99688} \times 0.03204 = 2.08585\text{J}$$

$$\Delta A_{\text{K}}^{\alpha-\text{Fe}/\theta-(\text{FeNi})_3\text{C}} = 130 \times \frac{1}{1.99770} \times 0.00622 = 0.40477\text{J}$$

由于 $\alpha-\text{Fe}-\text{C}-\text{Si}$ (0.25% C)、 $\alpha-\text{Fe}-\text{C}-\text{Ni}$ (0.25% C) 结构单元析出的 $\theta-(\text{FeSi})_3\text{C}$ 、 $\theta-(\text{FeNi})_3\text{C}$ 的冲击功可表示为:

$$\Delta A_{\text{K}}^{\alpha-\text{Fe}/\theta-[\text{FeSi}(\text{Ni})]_3\text{C}} = A_{\text{K}}^{\alpha-\text{Fe}} \times \frac{1}{\Delta\rho^{\alpha-\text{Fe}/\theta-[\text{FeSi}(\text{Ni})]_3\text{C}}} \times W^{\theta-[\text{FeSi}(\text{Ni})]_3\text{C}}$$

式中, $\Delta\rho'$ 见表 6-5; W 见表 6-4, 代入数值有:

$$\Delta A_{\text{K}}^{\alpha-\text{Fe}/\theta-(\text{FeSi})_3\text{C}} = 130 \times \frac{1}{1.99688} \times 0.02703 = 1.75970\text{J}$$

$$\Delta A_{\text{K}}^{\alpha-\text{Fe}/\theta-(\text{FeNi})_3\text{C}} = 130 \times \frac{1}{1.99770} \times 0.00468 = 0.30455\text{J}$$

由更低饱和度的 $\alpha-\text{Fe}-\text{C}-\text{Si}$ (Ni) 结构单元析出的 $\theta-[\text{FeSi}(\text{Ni})]_3\text{C}$ 的冲击功可表示为:

$$\Delta A_K^{\alpha-\text{Fe}-\text{C}-\text{Si}(\text{Ni})/\theta-(\text{FeSi}(\text{Ni}))_3\text{C}} = A_K^{\alpha-\text{Fe}} \times \frac{1}{S^{\alpha-\text{Fe}-\text{C}-\text{Si}(\text{Ni})}} \times \frac{W^{\theta-(\text{FeSi}(\text{Ni}))_3\text{C}}}{\Delta \rho'^{\alpha-\text{Fe}-\text{C}-\text{Si}(\text{Ni})/\theta-(\text{FeSi}(\text{Ni}))_3\text{C}}}$$

式中, $S^{\alpha-\text{Fe}-\text{C}-\text{Si}(\text{Ni})}$ 为 $\alpha-\text{Fe}-\text{C}-\text{Si}$ 、 $\alpha-\text{Fe}-\text{C}-\text{Ni}$ 结构单元的固溶强化系数, $S^{\alpha-\text{Fe}-\text{C}-\text{Si}} = 3.42151$, $S^{\alpha-\text{Fe}-\text{C}-\text{Ni}} = 3.33275$; $\Delta \rho'$ 见表 6-5; W 见表 6-4, 代入数值有:

$$\Delta A_K^{\alpha-\text{Fe}-\text{C}-\text{Si}/\theta-(\text{FeSi})_3\text{C}} = 45.11931 \times \frac{1}{3.42151} \times \frac{1}{1.91212} \times 0.02702 = 0.18634\text{J}$$

$$\Delta A_K^{\alpha-\text{Fe}-\text{C}-\text{Ni}/\theta-(\text{FeNi})_3\text{C}} = 45.11931 \times \frac{1}{3.33275} \times \frac{1}{1.93864} \times 0.00473 = 0.03303\text{J}$$

6.5.3 含 Cr 结构单元冲击功的计算

高温回火时, $\alpha-\text{Fe}-\text{C}-\text{Cr}$ 结构单元的相变 6.1.3 节中已经论述, 回火后产生的 $\theta-(\text{FeCr})_3\text{C}$ 及相界面 $\alpha-\text{Fe}-\text{C}-\text{Cr}/\theta-(\text{FeCr})_3\text{C}$ 的冲击功可表达为:

$$\Delta A_{K(\varepsilon \rightarrow \theta-(\text{FeCr})_3\text{C})}^{\alpha-\text{Fe}-\text{C}-\text{Cr}/\theta-(\text{FeCr})_3\text{C}} = A_K^{\alpha'-\text{Fe}} \times \frac{1}{S^{\alpha-\text{Fe}-\text{C}-\text{Cr}}} \times \frac{1}{\Delta \rho'^{\alpha-\text{Fe}-\text{C}-\text{Cr}/\theta-(\text{FeCr})_3\text{C}}} \times W_{\varepsilon \rightarrow \theta}^{\theta-(\text{FeCr})_3\text{C}}$$

$$\Delta A_{K(\alpha \rightarrow \theta-(\text{FeCr})_3\text{C})}^{\alpha-\text{Fe}-\text{C}-\text{Cr}/\theta-(\text{FeCr})_3\text{C}} = A_K^{\alpha'-\text{Fe}} \times \frac{1}{S^{\alpha-\text{Fe}-\text{C}-\text{Cr}}} \times \frac{1}{\Delta \rho'^{\alpha-\text{Fe}-\text{C}-\text{Cr}/\theta-(\text{FeCr})_3\text{C}}} \times W_{\alpha \rightarrow \theta}^{\theta-(\text{FeCr})_3\text{C}}$$

式中, $A_K^{\alpha'-\text{Fe}}$ 为无碳马氏体的冲击功, $A_K^{\alpha'-\text{Fe}} = 130\text{J}$; 其余各项的意义及数值均与前面相同, 代入数值则有:

$$\Delta A_{K(\varepsilon \rightarrow \theta-(\text{FeCr})_3\text{C})}^{\alpha-\text{Fe}-\text{C}-\text{Cr}/\theta-(\text{FeCr})_3\text{C}} = 130 \times \frac{1}{3.28552} \times \frac{1}{1.91764} \times 0.00592 = 0.12215\text{J}$$

$$\Delta A_{K(\alpha \rightarrow \theta-(\text{FeCr})_3\text{C})}^{\alpha-\text{Fe}-\text{C}-\text{Cr}/\theta-(\text{FeCr})_3\text{C}} = 130 \times \frac{1}{3.28552} \times \frac{1}{1.91764} \times 0.00486 = 0.10028\text{J}$$

6.5.4 $\alpha-\text{Fe}-\text{M}$ 结构单元冲击功的计算

如 5.4 节中所述, 淬火时形成的 $\alpha'-\text{Fe}-\text{M}$ 结构单元经过高温回火, 相变应力已经消除, $\alpha'-\text{Fe}-\text{M}$ 结构单元将变为 $\alpha-\text{Fe}-\text{M}$ 结构单元, $\alpha-\text{Fe}-\text{M}$ 结构单元的冲击功可按下列公式计算:

$$\Delta A_K^{\alpha-\text{Fe}-M} = A_K^{\alpha-\text{Fe}} \times \frac{1}{S^{\alpha-\text{Fe}-M}} \times W^{\alpha-\text{Fe}-M}$$

式中, $A_K^{\alpha-\text{Fe}} = 200\text{J}$; $S^{\alpha-\text{Fe}-M}$ 、 $W^{\alpha-\text{Fe}-M}$ 第 3 章已经计算, 代入数值则有:

$$\Delta A_K^{\alpha-\text{Fe}-\text{Mn}} = 200 \times \frac{1}{1.22861} \times 0.20780 = 33.82684\text{J}$$

$$\Delta A_K^{\alpha-\text{Fe}-\text{Si}} = 200 \times \frac{1}{1.22804} \times 0.18494 = 30.11954\text{J}$$

$$\Delta A_K^{\alpha-\text{Fe}-\text{Ni}} = 200 \times \frac{1}{1.32578} \times 0.03098 = 4.67348\text{J}$$

$$\Delta A_K^{\alpha-\text{Fe}-\text{Cr}} = 200 \times \frac{1}{1.24104} \times 0.04372 = 7.04570\text{J}$$

$$\Sigma A_K^{\alpha-\text{Fe}-M} = 75.66556\text{J}$$

经高温回火相变应力消除后, $A_K^{\alpha-\text{Fe}}$ 应取值 200J, 高温回火后, $A_K^{\alpha-\text{Fe}-M}$ 的冲击功应为 75.66556J, 淬火后 $\alpha' - \text{Fe} - M$ 结构单元的冲击功为 17.06989J, 中温回火后冲击功增加量为 $17.06989 \times (\frac{130}{45.11931} - 1) = 32.11273\text{J}$, 高温回火后冲击功的增加量应为 $75.66556 - 32.11273 = 43.55283\text{J}$, 同理, 淬火时的 $\alpha' - \text{Fe}/\alpha' - \text{Fe} - M$ 相界面高温回火后应变成 $\alpha - \text{Fe}/\alpha - \text{Fe} - M$ 相界面。第 3 章计算 $\Sigma \alpha' - \text{Fe}/\alpha' - \text{Fe} - M$ 相界面上的冲击功为 1.46329J, 中温回火后 $\alpha - \text{Fe}/\alpha - \text{Fe} - M$ 界面上冲击功为 $1.46329 \times \frac{130}{45.11931} = 4.21610\text{J}$, 高温回火后, $\alpha' - \text{Fe}/\alpha' - \text{Fe} - M$ 相界面变成 $\alpha - \text{Fe}/\alpha - \text{Fe} - M$ 相界面时, $\alpha - \text{Fe}/\alpha - \text{Fe} - M$ 界面冲击功为 $\Delta A_K = 1.46329 \times \frac{200}{45.11931} = 6.48631\text{J}$, 二者之差为 $\alpha - \text{Fe}/\alpha - \text{Fe} - M$ 界面冲击功的增加量 $\Delta A_K = 6.48631 - 4.21610 = 2.27021\text{J}$ 。

6.5.5 σ_N 值对 $\alpha - \text{Fe} - M$ 单元冲击功的影响

高温回火后, σ_N 对冲击功的影响应为 $5.68944 \times (\frac{200}{45.11931} - 1) = 19.53009\text{J}$, 其中 5.68944 为淬火时 σ_N 对冲击功的影响。

6.5.6 高温回火产物冲击功的计算

将计算结果相加, 即是高温回火产物的冲击功的增加量 89.33715J, 中温回

火后冲击功为 86.42615J，所以高温回火的冲击功为 $A_K^S = 86.42615 + 89.33715 = 175.76330J$ 。

6.6 45 钢高温回火后的力学性能

45 钢高温回火力学性能理论计算如下：

$$\sigma_b = 686.01160 \text{ MPa}$$

$$\delta = 29.91154\%$$

$$A_K = 175.76330J$$

计算结果与 45 钢热处理性能曲线 600℃ 高温回火值符合很好，如图 6-1 和图 6-2 所示。600℃ 为高温回火温度范围的中限，可认为是高温回火充分进行的温度，这个温度下对应的 $\sigma_b = 710 \text{ MPa}$ 、 $\delta = 28.3\%$ 、 $A_K = 185J$ ，一级近似下，计算值与实验值符合较好。

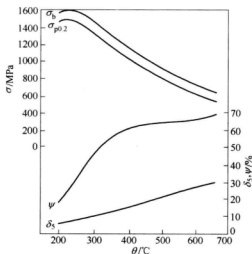


图 6-1 回火温度对拉伸性能的影响
(热处理状态: 850℃, 水淬 + 回火)

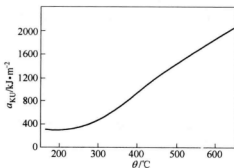


图 6-2 回火温度对冲击韧性的影响

7 微观组织特征相的电子结构与疲劳性能

7.1 表征疲劳性能的电子结构参数

7.1.1 特征相的电子结构参数

n'_A : 特征相最强共价键上共价电子对数的统计值。

n_A^{\max} : 特征相最强共价键上共价电子对数的最大值。

n_A^{\min} : 特征相最强共价键上共价电子对数的最小值。

σ_N : 特征相可能存在的原子状态组数。

由于 n'_A 表示特征相中原子间的键合力或结合强度, 所以可认为 n'_A 愈大, 承受循环载荷的能力越强, 对裂纹萌生及扩展的阻力愈大, 因而特征相的疲劳性能愈好。

由于 σ_N 为特征相中可能存在的原子状态组数, 所以可认为 σ_N 愈大, 原子跃迁的能力愈强, 外界条件改变时特征相的稳定性愈不容易遭受破坏; 如果认为疲劳过程中的循环载荷可引起特征相原子状态的改变, 显然 σ_N 愈大, 特征相抵抗循环载荷次数的能力愈强, 因此疲劳周数 N 愈高。

特征相每一种原子组态 σ_{N_i} 对应一个最强键上的共价电子数 n_{Ai} , 在 σ_N 种原子组态中一定有一个最大值 n_A^{\max} 和一个最小值 n_A^{\min} 。 n_A^{\max} 和 n_A^{\min} 分别表征最强共价键上的最大和最小键合力。如果认为循环应力大于特征相晶胞最强共价键上的最小键合力时疲劳裂纹萌生, 循环应力大于特征相晶胞最强共价键上的最大键合力时疲劳裂纹从相内扩展到相界, 则 n_A^{\min} 可表征相内裂纹萌生的门槛值, n_A^{\max} 可表征裂纹从相内向相界扩展的门槛值。

7.1.2 特征相界面的电子结构参数

$\Delta\rho'$: 特征相相界面电子密度差的统计值。

$\Delta\rho_{\max}$: 特征相相界面的最大电子密度差。

$\Delta\rho_{\min}$: 特征相相界面的最小电子密度差。

σ : 特征相相界面可能存在的原子状态组数。

由于 $\Delta\rho'$ 表征相界面的结合强度, 所以可以认为 $\Delta\rho'$ 愈大, 相界面承受循环载荷的能力愈强, 对裂纹萌生和扩展的阻力愈大, 因而相界面的疲劳性能愈好。

由于 σ 为相界面上可能存在的原子状态组数, 所以可认为 σ 愈大, 相界面上原子跃迁的机会越多, 外界条件改变时相界面的稳定性愈不容易遭受破坏。如果认为疲劳过程中的循环载荷可引起相界面原子状态的改变, 显然 σ 愈大, 相界面抵抗循环载荷的能力愈强, 因此疲劳周数 N 愈大。

相界面每一种原子组态 σ_i 对应一个界面电子密度差 $\Delta\rho_i$, 在 σ 种原子组态中一定存在一个最大的 $\Delta\rho_{\max}$ 和一个最小的 $\Delta\rho_{\min}$, $\Delta\rho_{\max}$ 和 $\Delta\rho_{\min}$ 分别表征相界面的最大和最小结合力。如果认为疲劳过程中的循环应力大于相界面最小结合力时界面上裂纹萌生, 大于最大结合力时界面上裂纹扩展, 则 $\Delta\rho_{\min}$ 可表征界面裂纹萌生的门槛值, $\Delta\rho_{\max}$ 可表征界面裂纹扩展的门槛值。

7.2 特征相 n_A^{\max} 和 n_A^{\min} 的计算

第3章已经介绍了微观组织特征相 α -Fe、 α -Fe-M、 α -Fe-C、 α -Fe-C-M (M 代表合金元素) 电子结构参数统计值 n'_A 的计算方法。计算 n'_A 时, 所有可能存在的原子状态组数 σ_N 对应的 n_A 值均在计算机中, 因而 n_A^{\max} 和 n_A^{\min} 可在计算 n'_A 时由计算程序自动给出。表 7-1 为 α -Fe、 α -Fe-M 的 n_A^{\max} 和 n_A^{\min} 值。表 7-2 为含碳量小于 0.45% 的碳素钢中 α -Fe-C、 α -Fe-C-M 结构单元的 n_A^{\max} 和 n_A^{\min} 值。

表 7-1 α -Fe、 α -Fe-M 结构单元的 n_A^{\max} 和 n_A^{\min} 值

结构单元	n_A^{\max}	n'_A	n_A^{\min}	σ_N
α -Fe	0.40613	0.38554	0.36234	67
α -Fe-Mn	0.61209	0.47368	0.38160	1515
α -Fe-Si	0.61819	0.47346	0.35473	610
α -Fe-Ni	0.67812	0.51114	0.42111	1959
α -Fe-Cr	0.67491	0.47847	0.36401	1778

表 7-2 α -Fe-C、 α -Fe-C-N 结构单元的 n_A^{\max} 和 n_A^{\min} 值

结构单元	$w(C)/\%$	n_A^{\max}	n'_A	n_A^{\min}	σ_N
α -Fe-C	0.1	1.47794	1.03233	0.72610	10650
	0.2	1.48077	1.03413	0.72769	10651
	0.3	1.48881	1.03613	0.72927	10646
	0.4	1.49299	1.03791	0.73484	10635
	0.45	1.49441	1.03880	0.73563	10629

续表 7-2

结构单元	$w(C)/\%$	n_A^{\max}	n_A'	n_A^{\min}	σ_N
$\alpha - \text{Fe} - \text{Mn}$	0.1	1.49312	1.05476	0.76232	11427
	0.2	1.49824	1.05651	0.76125	11412
	0.3	1.50243	1.05825	0.76018	11388
	0.4	1.50522	1.05974	0.75912	11373
	0.45	1.51016	1.06070	0.75977	11376
$\alpha - \text{Fe} - \text{Si}$	0.1	1.52261	1.30299	1.10142	2749
	0.2	1.52802	1.30725	1.10490	2741
	0.3	1.53285	1.31315	1.10853	2755
	0.4	1.53783	1.31741	1.11199	2749
	0.45	1.53976	1.31913	1.11373	2749
$\alpha - \text{Fe} - \text{Ni}$	0.1	1.65186	1.26951	0.99255	10449
	0.2	1.65713	1.27421	0.99591	10430
	0.3	1.66223	1.27857	0.99943	10419
	0.4	1.66711	1.28279	1.00329	10405
	0.45	1.67001	1.28491	1.00434	10403
$\alpha - \text{Fe} - \text{Cr}$	0.1	1.86792	1.25271	0.78863	9191
	0.2	1.87765	1.25640	0.79235	9176
	0.3	1.88456	1.26025	0.79398	9165
	0.4	1.89020	1.26465	0.79778	9139
	0.45	1.89180	1.26670	0.79866	9137

7.3 特征相界面 $\Delta\rho_{\max}$ 和 $\Delta\rho_{\min}$ 的计算

第3章计算了固溶体相界面电子密度差 $\Delta\rho$ 的统计值 $\Delta\rho'$, 第4、5章分别计算了固溶体与 ε -碳化物、固溶体与 θ -渗碳体相界面电子密度差 $\Delta\rho$ 的统计值 $\Delta\rho'$ 。在 $\Delta\rho'$ 的计算中, $\Delta\rho_{\max}$ 和 $\Delta\rho_{\min}$ 值也同时进行计算, 因此只需要给出指令便可在计算中输出。下面以 0.45% C 碳钢为例, 给出 $\alpha - \text{Fe}/\theta - \text{Fe}_3\text{C}$ 及 $\alpha - \text{Fe}/\theta - (\text{FeM})_3\text{C}$, $\alpha - \text{Fe} - \text{C}/\theta - \text{Fe}_3\text{C}$ 及 $\alpha - \text{Fe} - \text{C} - \text{M}/\theta - (\text{FeM})_3\text{C}$ 、 $\alpha - \text{Fe} - \text{C}/\varepsilon - \text{Fe}_3\text{C}$ 及 $\alpha - \text{Fe} - \text{C} - \text{M}/\varepsilon - (\text{FeM})_3\text{C}$ 、 $\alpha - \text{Fe}/\alpha - \text{Fe} - \text{C}$ 、 $\alpha - \text{Fe}/\alpha - \text{Fe} - \text{M}$ 相

界面的 $\Delta\rho_{\max}$ 和 $\Delta\rho_{\min}$ 值, 见表 7-3 ~ 表 7-7。

表 7-3 $\alpha\text{-Fe}/\alpha\text{-Fe}$ 、 $\alpha\text{-Fe}/\alpha\text{-Fe-M}$ 相界面的 $\Delta\rho_{\max}$ 和 $\Delta\rho_{\min}$ 值

结构单元	$\Delta\rho_{\max}/\%$	$\Delta\rho'/\%$	$\Delta\rho_{\min}/\%$	σ
$\alpha\text{-Fe}/\alpha\text{-Fe}$	12.29429	4.16829	0	4489
$\alpha\text{-Fe}/\alpha\text{-Fe-Mn}$	21.30075	7.49648	0.00028	101505
$\alpha\text{-Fe}/\alpha\text{-Fe-Si}$	19.68260	5.59675	0.00009	40870
$\alpha\text{-Fe}/\alpha\text{-Fe-Ni}$	28.02636	13.53745	0.00168	131253
$\alpha\text{-Fe}/\alpha\text{-Fe-Cr}$	20.59484	5.28211	0.00002	119126

表 7-4 $\alpha\text{-Fe}/\alpha\text{-Fe-C}$ 、 $\alpha\text{-Fe}/\alpha\text{-Fe-C-M}$ 相界面的 $\Delta\rho_{\max}$ 和 $\Delta\rho_{\min}$ 值

结构单元	$\Delta\rho_{\max}/\%$	$\Delta\rho'/\%$	$\Delta\rho_{\min}/\%$	σ
$\alpha\text{-Fe}/\alpha\text{-Fe-C}$	1.66094	0.98137	0.07750	712143
$\alpha\text{-Fe}/\alpha\text{-Fe-C-Mn}$	1.50727	0.83667	0.00063	762192
$\alpha\text{-Fe}/\alpha\text{-Fe-C-Si}$	1.55834	0.87576	0.00006	184183
$\alpha\text{-Fe}/\alpha\text{-Fe-C-Ni}$	1.32084	0.61584	0.00000	697001
$\alpha\text{-Fe}/\alpha\text{-Fe-C-Cr}$	1.65622	0.86028	0.00003	612179

表 7-5 $\alpha\text{-Fe}/\theta\text{-Fe}_3\text{C}$ 、 $\alpha\text{-Fe}/\theta\text{-(FeM)}_3\text{C}$ 相界面的 $\Delta\rho_{\max}$ 和 $\Delta\rho_{\min}$ 值

结构单元	$\Delta\rho_{\max}/\%$	$\Delta\rho'/\%$	$\Delta\rho_{\min}/\%$	σ
$\alpha\text{-Fe}/\theta\text{-Fe}_3\text{C}$	199.92034	199.80445	199.43964	29748
$\alpha\text{-Fe}/\theta\text{-(FeMn)}_3\text{C}$	199.91880	199.81505	199.48067	31758
$\alpha\text{-Fe}/\theta\text{-(FeSi)}_3\text{C}$	199.84814	199.68821	199.37354	7504
$\alpha\text{-Fe}/\theta\text{-(FeNi)}_3\text{C}$	199.89378	199.77016	199.47084	26795
$\alpha\text{-Fe}/\theta\text{-(FeCr)}_3\text{C}$	199.88526	199.69930	199.30741	27336

表 7-6 $\alpha\text{-Fe-C}/\varepsilon\text{-Fe}_3\text{C}$ 、 $\alpha\text{-Fe-C-M}/\varepsilon\text{-(FeM)}_3\text{C}$ 相界面的 $\Delta\rho_{\max}$ 和 $\Delta\rho_{\min}$ 值

结构单元	$\Delta\rho_{\max}/\%$	$\Delta\rho'/\%$	$\Delta\rho_{\min}/\%$	σ
$\alpha\text{-Fe-C}/\varepsilon\text{-Fe}_3\text{C}$	69.99806	47.01107	24.79979	159435
$\alpha\text{-Fe-C-Mn}/\varepsilon\text{-(FeMn)}_3\text{C}$	68.20676	42.92692	20.17723	6541200
$\alpha\text{-Fe-C-Si}/\varepsilon\text{-(FeSi)}_3\text{C}$	77.61897	47.93724	22.50760	272151
$\alpha\text{-Fe-C-Ni}/\varepsilon\text{-(FeNi)}_3\text{C}$	65.21194	41.08692	17.50251	4494096
$\alpha\text{-Fe-C-Cr}/\varepsilon\text{-(FeCr)}_3\text{C}$	76.99219	48.68834	19.84147	3070032

表 7-7 $\alpha\text{-Fe-C}/\theta\text{-Fe}_3\text{C}$ 、 $\alpha\text{-Fe-C-M}/\theta\text{-(FeM)}_3\text{C}$ 相界面的 $\Delta\rho_{\max}$ 和 $\Delta\rho_{\min}$ 值

结构单元	$\Delta\rho_{\max}/\%$	$\Delta\rho'/\%$	$\Delta\rho_{\min}/\%$	σ
$\alpha\text{-Fe-C}/\theta\text{-Fe}_3\text{C}$	198.04338	194.64109	185.33664	4719276
$\alpha\text{-Fe-C-Mn}/\theta\text{-(FeMn)}_3\text{C}$	198.00429	194.92655	186.37788	5392224
$\alpha\text{-Fe-C-Si}/\theta\text{-(FeSi)}_3\text{C}$	196.28308	191.21153	183.68622	307888
$\alpha\text{-Fe-C-Ni}/\theta\text{-(FeNi)}_3\text{C}$	197.39566	193.86391	186.13148	4005155
$\alpha\text{-Fe-C-Cr}/\theta\text{-(FeCr)}_3\text{C}$	197.18820	191.76431	182.09994	3727896

7.4 疲劳曲线上第二类中断的电子理论分析

7.4.1 第二类中断

疲劳曲线的低周疲劳和高周疲劳之间的过渡区上,于应力 σ_2 时疲劳曲线在 D 处出现中断,如图 7-1 所示,中断的周数在很宽的范围内变化,而其特征不变。这种中断称第二类中断,并分为 I 型中断和 II 型中断,分别如图 7-2 (a) 和图 7-2 (b) 所示。

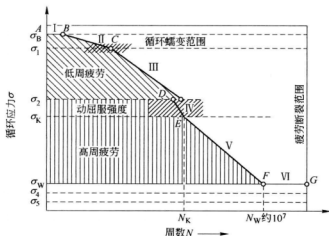


图 7-1 疲劳曲线示意图

σ_1 —上中断应力（第一类中断）； σ_2 —下中断应力（第二类中断）；

σ_4 —循环屈服极限； N_K —临界周数； σ_5 —循环弹性极限

出现 I 型中断时疲劳曲线高于中断的部分移向高寿命方向,如图 7-2 中 (a) 所示。出现 II 型中断时疲劳曲线上高于中断的部分移向低寿命方向,如图 7-2 中 (b) 所示。

为了解释中断出现的原因曾提出多种假说:(1)空位假说;(2)表面层假

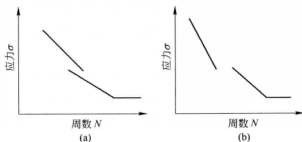


图 7-2 疲劳曲线中断类型

(a) I 型; (b) II 型

说; (3) 组织变化假说; (4) 拐折的出现与临界疲劳应力 σ_K 有关的假说; (5) 中断应力的出现与材料的应力状态有关的假说; (6) 以沿晶界滑移为基础的假说。

7.4.2 低碳钢微观组织特征相的电子结构参数与第二类中断的关系

在以晶界滑移为基础的假说研究中发现, 含 0.06% C 的低碳钢中, 薄而脆的晶间渗碳体层包围着铁素体时, 塑性变形导致 II 型中断; 在低碳的铁素体珠光体钢中沿晶界的滑移没有带来明显的中断, 因为这时渗碳体都集中在珠光体中, 如果出现中断, 就将是 I 型中断。下面用微观组织特征相的电子结构参数解释上述现象。

含 0.06% C 的低碳钢组织中, 没有游离渗碳体和珠光体析出时, 组织的特征相为 α -Fe 和 α -Fe-C 相, 相界面为 α -Fe/ α -Fe-C; 有渗碳体析出时, 特征相为 α -Fe 和 θ -Fe₃C, 相界面为 α -Fe/ θ -Fe₃C; 当有珠光体析出时, 特征相为 α -Fe-C 和 θ -Fe₃C, 相界面为 α -Fe-C/ θ -Fe₃C。这三种特征相界面的电子结构的计算方法第 3、5 章中均已经介绍, 其中 $\Delta\rho_{\max}$ 和 $\Delta\rho_{\min}$ 的计算也在 7.3 节中加以说明。下面将这三种相界面的电子结构参数计算结果列于表 7-8。

表 7-8 0.06% C 钢中特征相界面的电子结构参数

相 界 面	$\Delta\rho_{\min}/\%$	$\Delta\rho_{\max}/\%$	$\Delta\rho'/\%$	σ
α -Fe/ α -Fe-C	0.01319	0.21957	0.13146	713885
α -Fe/ θ -Fe ₃ C	199.43964	199.92034	199.80445	29748
α -Fe-C/ θ -Fe ₃ C	185.42616	198.05478	194.67393	4730820

在 7.1.2 节中曾经假设, 相界面上可能存在的原子状态组数 σ 是微观组织疲劳周数 N 的表征量, σ 愈大, N 愈大。按此假设, 0.06% C 钢中没有渗碳体和珠光体析出时, 疲劳周数 N 可用表 7-8 中的 α -Fe/ α -Fe-C 相界面的原子状

态组数 $\sigma = 713885$ 表示；当有晶间渗碳体析出时，疲劳周数 N 可用 $\alpha - \text{Fe}/\theta - \text{Fe}_3\text{C}$ 界面上的原子状态组数 $\sigma = 29748$ 表示。即有 Fe_3C 析出时，微观组织的疲劳周数 N 减小从而出现断裂，这恰与 0.06% C 钢中析出薄而脆的晶间渗碳体时出现的 II 型中断相吻合，即疲劳曲线高于中断的部分移向低寿命的方向；当钢析出珠光体时，组织的特征相界面 $\alpha - \text{Fe} - \text{C}/\theta - \text{Fe}_3\text{C}$ 上可能存在的原子状态组数 $\sigma = 4730820$ （见表 7-8），即疲劳组数 N 大大增加从而延迟断裂，即出现断裂时，疲劳曲线高于中断的部分应移向寿命增加的方向，这又与 0.06% C 钢中出現珠光体时将出现 I 型中断相吻合。

对其他含碳量较低的钢，也有同样的结果，见表 7-9。

表 7-9 特征相界面电子结构参数 σ 与第二类中断的关系

$w(\text{C})/\%$	$\sigma_{\alpha - \text{Fe}/\theta - \text{Fe}_3\text{C}}$	$\sigma_{\alpha - \text{Fe}/\alpha - \text{Fe} - \text{C}}$	$\sigma_{\alpha - \text{Fe} - \text{C}/\theta - \text{Fe}_3\text{C}}$
0.1	29748	713550	4728600
0.2		713617	4729044
0.3		713282	4726824
0.4		712545	4721940
0.45		712143	4719276
中断类型	II 型		I 型

7.5 微观组织的电子结构对疲劳裂纹形成及扩展的影响

7.5.1 n'_A 和 $\Delta\rho'$ 与微观组织疲劳裂纹形成的关系

第 3~6 章中已经阐明微观组织由特征相及其相界面组成，微观组织的强度为特征相强度和特征相界面强度之和。特征相强度由特征相最强共价键上的共用电子对数 n_A 的统计值 n'_A 决定， n'_A 愈大，特征相的强度愈高。特征相界面的强度由界面电子密度差 $\Delta\rho'$ 决定， $\Delta\rho'$ 愈大，相界面的应力愈大，因此界面强度愈高。

设想一循环载荷作用于某一微观组织上，当循环载荷 σ 小于由特征相最强共价键上的共用电子对数 n_A 的统计值 n'_A 决定的特征相强度时，特征相最强共价键不会断开，因而特征相中不形成裂纹。当循环载荷 σ 大于由 n'_A 决定的特征相强度时，特征相最强共价键将断开，从而形成裂纹。因此特征相的 n'_A 值表征着相疲劳裂纹形成的难易。

当循环载荷 σ 继续增加时，相内裂纹将向相界面扩展。当循环载荷 σ 大于由相界面电子密度差 $\Delta\rho$ 的统计值 $\Delta\rho'$ 决定的相界面强度时，相界面裂纹将形成。

之后随着循环载荷 σ 的继续增大, 相界裂纹将不断扩展, 直至最后断裂。因此, 相界面电子密度差 $\Delta\rho$ 的统计值 $\Delta\rho'$ 表征相界面的裂纹形成的难易程度。

7.5.2 n_A^{\max} 和 n_A^{\min} 值与微观组织特征相疲劳裂纹萌生和扩展的关系

7.1 ~ 7.3 节中阐述了微观组织特征相最强共价键上共用电子对数的最大值 n_A^{\max} 、最小值 n_A^{\min} 和相的原子状态组数 σ_N 。特征相受循环载荷作用时相中的原子组态将不停地变化。某一组态 (如 i 组态) 下, 最强共价键上的共用电子对数为 n_{Ai} , 另一组态如 j 组态下, 最强共价键上的共用电子数则变成 n_{Aj} , 总的变化组数为 σ_N , 并有 N 个 n_A 值与之对应。在 σ_N 个组态中, 一定有一个组态的共用电子对数最小, 即 n_A^{\min} , 也一定有一组态下的共价电子对数最大, 即 n_A^{\max} , 如 7.2 节中的表 7-1、表 7-2 所示。表 7-1 为合金元素 Mn、Si、Ni、Cr 溶于 α -Fe 时特征相 α -Fe-Mn、 α -Fe-Si、 α -Fe-Ni、 α -Fe-Cr 最强共价键上的 n_A^{\max} 和 n_A^{\min} 值。表 7-2 为 C 和合金元素 Mn、Si、Ni、Cr 溶于 α -Fe 特征相 α -Fe-C-Mn、 α -Fe-C-Si、 α -Fe-C-Ni、 α -Fe-C-Cr 最强共价键上的 n_A^{\max} 和 n_A^{\min} 值。按照第 3 ~ 6 章的强度计算, 在具有 n_A^{\min} 值的组态下, 特征相的强度最低, 在具有 n_A^{\max} 值的组态下, 特征相的强度最高。实验及工程中测量的强度则是统计值 n'_A 决定的。

在循环载荷的作用下, 当循环载荷 σ 小于特征相最强共价键上的最小共用电子对数 n_A^{\min} 对应的强度时, 特征相的最强共价键不会开裂, 因而无疲劳裂纹萌生。当循环载荷 σ 恰好大于 n_A^{\min} 值对应的强度时, 特征相的最强共价键将于 n_A^{\min} 值对应的原子组态下断开, 即疲劳裂纹萌生。因而 n_A^{\min} 值所对应的强度便可认为是特征相疲劳裂纹萌生的理论门槛值。然而特征相的原子不会停留在具有最小值 n_A^{\min} 的组态上, 接下来特征相的原子组态上的 n_A 值一定大于 n_A^{\min} 值, 于是这一组态时断开的最强共价键又有闭合的趋势。微观状态下, 对于一定的循环载荷 σ 来说, 特征相中总会有一些原子组态的 n_A 对应的强度小于循环载荷 σ , 这时疲劳裂纹将萌生或扩展, 也总会有一些原子组态时 n_A 对应的强度大于循环载荷 σ , 这时疲劳裂纹将闭合或不扩展, 所以循环载荷 σ 愈大, 特征相疲劳裂纹萌生和扩展几率愈高。当循环载荷 σ 大于 n_A^{\max} 对应的特征相最强共价键的强度时, 特征相最强共价键上原子间的键合力 (或强度) 将无法阻止裂纹的萌生和扩展, 因而 da/dN 急剧上升, 并随着循环载荷 σ 的增大, 疲劳裂纹向相界扩展。 n_A^{\max} 值对应的特征相强度应是特征相裂纹扩展的理论门槛值。表 7-2 给出了 0.1% ~ 0.45% C 的碳素钢固溶体相最强共价键上的 n_A^{\min} 和 n_A^{\max} , 利用第 3 章计算强度的方法, 可计算出 n_A^{\min} 和 n_A^{\max} 值对应的强度, 从而估算固溶体特征相的疲劳裂纹萌生和扩展的理论门槛值。

7.5.3 $\Delta\rho_{\min}$ 和 $\Delta\rho_{\max}$ 与微观组织特征相界面疲劳裂纹萌生和扩展的关系

7.3 节中已经给出了 0.45% C 钢微观组织中特征相界面的 $\Delta\rho_{\min}$ 和 $\Delta\rho_{\max}$ 值。按第 3~6 章计算强度的方法，可以计算出 $\Delta\rho_{\min}$ 和 $\Delta\rho_{\max}$ 对应的界面强度。

与特征相中疲劳裂纹的萌生和扩展一样，当循环载荷 σ 恰好大于相界面最小电子密度差 $\Delta\rho_{\min}$ 的原子状态对应的强度时裂纹萌生了，所以 $\Delta\rho_{\min}$ 对应的界面强度值便可认为是界面疲劳裂纹萌生的理论门槛值。对于一定的大于理论门槛值的循环载荷 σ 来说，相界面上一定有一些原子组态对应的界面强度小于循环载荷 σ ，于是这些原子组态下裂纹将萌生；相界面上也一定有另一些原子组态对应的强度大于循环载荷 σ ，这些原子组态下没有裂纹萌生，但是这些原子组态下裂纹也不会像特征相那样产生闭合，原因是在循环载荷 σ 作用下，相界面通过滑移产生塑性变形，被拉断的原子键失去了恢复的能力，所以闭合的几率较低。随着循环载荷 σ 的增大，将有越来越多的原子组态下裂纹萌生和扩展，当循环载荷 σ 达到界面最大电子密度差 $\Delta\rho_{\max}$ 对应的界面强度时，界面将失去抵抗裂纹扩展的能力。之后随着循环载荷 σ 的增大，裂纹扩展速率快速增加，直至突然断裂。

7.6 特征相及相界面的电子结构参数与疲劳裂纹扩展不同阶段的关系

7.6.1 $\lg da/dN - \lg \Delta K$ 曲线

大多数工程合金的疲劳裂纹扩展曲线具有反 S 形的变化规律，如图 7-3 所示。

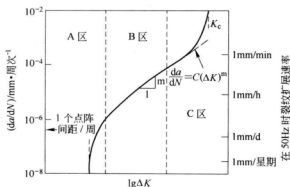


图 7-3 合金的疲劳裂纹扩展曲线

$\lg da/dN - \lg \Delta K$ 曲线上有三个不同的裂纹扩展区段。在 A 区，即裂纹低速率扩展区段，每个载荷循环的平均扩展量小于点阵间距。存在一个应力强度因子范

围的门槛值 ΔK_0 ，当应力强度因子 ΔK 低于门槛值 ΔK_0 时，裂纹不扩展或以无法检测到的速率扩展，该区的应力强度因子范围与疲劳裂纹的门槛值差别不大；当 ΔK 高于门槛值时， da/dN 随 ΔK 的增加急剧上升。在 B 区，裂纹扩展的速率符合 Paris 关系，即 $\lg da/dN$ 与 $\lg \Delta K$ 之间呈线性变化。在 C 区，即 ΔK 高范围区，当疲劳循环的最大应力强度因子 $K_{\max} = \frac{\Delta K}{1-R} \rightarrow K_{Ic}$ 时，裂纹扩展的速率急剧增加，直至发生突然断裂。

三个疲劳裂纹扩展区段中的裂纹扩展特征见表 7-10。

表 7-10 三个疲劳裂纹扩展区段的裂纹扩展特征

区 段	A	B	C
术语	低扩展速率（近门槛值区）	中等扩展速率（Paris）区	高扩展速率区
微观时效模式	第 I 阶段单剪切	第 II 阶段辉纹和双滑移	附加静态模式
断口形貌	小平面或锯齿形	带小波纹的平面形	附加解理或微孔洞聚集
裂纹闭合程度	高	低	
微观组织的影响	大	小	大
载荷比的影响	大	小	大
环境的影响	大	①	小
应力状态的影响	—	大	大
近顶端塑性区 ^②	$r_c \leq d_g$	$r_c \geq d_g$	$r_c \gg d_g$

①在介质、载荷比和频率的某些组合条件下裂纹扩展有多大的影响；

② r_c 和 d_g 分别指示近顶端的循环塑性区尺寸和晶粒尺寸。

7.6.2 A 区的特征与特征相电子结构的关系

疲劳裂纹扩展的 A 区段见图 7-3，疲劳裂纹扩展的特征见表 7-10。对于碳素结构钢来说，A 区段对应着微观组织特征相 α -Fe、 α -Fe-M、 α -Fe-C、 α -Fe-C-M，此处 M 为 Mn、Si、Ni、Cr。其中 Mn、Si 为碳素钢中的常存杂质，Ni、Cr 为钢中允许存在的杂质元素。它们对钢力学性能的影响如同第 3~6 章计算的那样，不容忽视。对疲劳性能的讨论也是如此。表 7-1、表 7-2 给出了含 0.1%~0.45% C 的碳素钢中上述特征相的电子结构参数。

如 7.5 节中所述，当与应力强度因子 ΔK 对应的循环应力 σ_K 大于特征相 n_A^{\min} 所对应的特征相强度时，裂纹萌生；当 σ_K 大于 n_A^{\max} 对应的特征相强度时，特征相最强键断开；当 σ_K 介于 n_A^{\min} 和 n_A^{\max} 所对应的强度范围中间时，裂纹萌生和闭合的几率均有；当 σ_K 刚好大于 n'_A 所对应的特征相强度（宏观测量的强度值）时，裂纹扩展。这时强度可以认为是特征相中裂纹扩展的门槛值。之后随

着 σ_K 的增加, 能使裂纹闭合的原子组态越来越少, 因而 $\lg da/dN$ 随 ΔK 的增加而急剧上升。

由于特征相最强共价键(最短键)的键距小于或等于一个点阵间距, 所以 A 区的裂纹扩展速率小于每周 10^{-6}mm 。又由于特征相相界面的强度总是大于特征相的强度, 特征相内形成裂纹的门槛值比相界面低, 所以 A 区(特征相对应的区段)为近门槛值区。如果将 n'_A 对应的强度视为特征相裂纹扩展的门槛值, 那么 n_A 值介于 n'_A 和 n_A^{\max} 之间原子组态均有使裂纹闭合的趋势, 所以 A 区裂纹闭合的程度高。不同的特征相中, 由于 n'_A 、 n_A^{\min} 和 n_A^{\max} 差别较大(见表 7-1、表 7-2), 不同的微观组织中(如铁素体或马氏体)强度计算的基值又不同(如铁素体 σ_b 为 165MPa, 马氏体 σ_b 为 307MPa, 见第 3 章), 因此不同的微观组织对 A 区的影响也很大。在循环应力的作用下, A 区的塑性变形仅限于晶粒内部(即特征相内), 所以近顶端的循环塑性区 r_c 小于或等于晶粒尺寸 d_g , 即 $r_c \leq d_g$ 。

7.6.3 B 区的特征与特征相界面电子结构的关系

疲劳裂纹扩展的 B 区段见图 7-3, B 区段疲劳裂纹的特征见表 7-10。对 7.6.2 节中讨论的碳素结构钢来说, B 区段对应着微观组织特征相相界面 α -Fe/ α -Fe-M、 α -Fe/ α -Fe-C、 α -Fe/ α -Fe-C-M、 α -Fe/ θ -Fe₃C、 α -Fe/ θ -(FeM)₃C、 α -Fe-C/ θ -Fe₃C、 α -Fe-C-M/ θ -(FeM)₃C、 α -Fe/ ε -Fe₃C、 α -Fe-C-M/ ε -(FeM)₃C。这些相界面的电子结构参数见表 7-3~表 7-7。对于与含 C 量有关的电子结构参数则以 0.45% C 为例(见表 7-5~表 7-7)。

A 区段形成的裂纹随着 σ_K 的不断增加将向相界面扩展。当 σ_K 刚好大于相界面最小电子密度差 $\Delta\rho_{\min}$ 所对应的界面强度时, 相界面裂纹萌生了。随着 σ_K 的增加, 相界面萌生的裂纹愈来愈多, 已经萌生的裂纹不断扩展, 当 σ_K 增大到刚好大于相界面的最大电子密度差 $\Delta\rho_{\max}$ 所对应的界面强度时, 界面强度小于 σ_K 的原子组态将使裂纹萌生和扩展。界面强度大于 σ_K 的原子组态将阻止裂纹的萌生和扩展。但像 A 区段那样使裂纹闭合的几率则较小(见表 7-8)。原因是相界面上裂纹萌生和扩展时伴随着相界面滑移和塑性变形, 致使失稳的原子键失去了恢复的能力。因此 B 区段 $\lg da/dN$ 随 ΔK 的增加呈线性变化。宏观测量中, 相界面电子密度差的统计值 $\Delta\rho'$ 将是相界面裂纹形成及扩展的门槛值。

从表 7-3~表 7-7 可以看到, 微观组织中, 特征相相界面上的电子密度差 $\Delta\rho_{\min}$ 、 $\Delta\rho'$ 、 $\Delta\rho_{\max}$ 有两种情况, 一种是固溶体与基体 α -Fe 形成的相界面, 如 α -Fe/ α -Fe-M、 α -Fe/ α -Fe-C、 α -Fe/ α -Fe-C-M, 相界面上的电子密度差 $\Delta\rho$ 很小, 按第 3 章的强度计算, 这种界面强化效果很弱。只有淬火态下

才存在。另一种是工程上常见的固溶体与化合物相界面,表 7-5 ~ 表 7-7 的 $\alpha\text{-Fe}/\theta\text{-}[\text{Fe}(\text{M})]_3\text{C}$ 、 $\alpha\text{-Fe-C-(M)}/\theta\text{-}[\text{Fe}(\text{M})]_3\text{C}$ 、 $\alpha\text{-Fe-C-(M)}/\varepsilon\text{-}[\text{Fe}(\text{M})]_3\text{C}$ 相界面。这种相界面的电子密度差大,按第 4~6 章的计算,界面强度很高。表 7-11 ~ 表 7-12 给出了不同含 C 量 (0.1% ~ 0.45% C) 下含 Mn、Si、Ni、Cr 杂质元素的碳素结构钢微观组织中上述界面的电子结构参数,可见不同含 C 量下不同合金元素的特征相相界面 $\Delta\rho_{\min}$ 、 $\Delta\rho'$ 、 $\Delta\rho_{\max}$ 、 σ 变化不甚明显,因此疲劳裂纹扩展的 B 区段中微观组织的影响小 (见表 7-10)。

表 7-11 $\alpha\text{-Fe-C}/\theta\text{-Fe}_3\text{C}$ 、 $\alpha\text{-Fe-C-M}/\theta\text{-(FeM)}_3\text{C}$ 界面的电子结构参数

特征相相界面	$w(\text{C})/\%$	$\Delta\rho_{\min}/\%$	$\Delta\rho'/\%$	$\Delta\rho_{\max}/\%$	σ
$\alpha\text{-Fe-C}/\theta\text{-Fe}_3\text{C}$	0.1	185.41342	194.66962	198.05266	4728600
	0.2	185.39556	194.66161	198.05064	4729044
	0.3	185.36963	194.65348	198.04829	4726824
	0.4	185.35115	194.64456	198.04534	4721940
	0.45	185.33664	194.64109	198.04338	4719276
$\alpha\text{-Fe-C-Mn}/\theta\text{-(FeMn)}_3\text{C}$	0.1	186.44491	194.95350	198.01588	5416398
	0.2	186.42900	194.94642	198.01365	5409288
	0.3	186.40761	194.93848	198.01050	5397912
	0.4	186.39392	194.93152	198.00667	5390802
	0.45	186.37788	194.92655	198.00429	5392224
$\alpha\text{-Fe-C-Si}/\theta\text{-(FeSi)}_3\text{C}$	0.1	183.76410	191.27824	196.30529	307776
	0.2	183.76099	191.26201	196.30045	306992
	0.3	183.75793	191.23257	196.29196	308560
	0.4	183.68771	191.21234	196.28379	307888
	0.45	183.68622	191.21153	196.28308	307888
$\alpha\text{-Fe-C-Ni}/\theta\text{-(FeNi)}_3\text{C}$	0.1	186.20588	193.90962	197.40849	4022865
	0.2	186.17508	193.89535	197.40444	4015550
	0.3	186.15940	193.88142	197.40128	4011315
	0.4	186.14007	193.86908	197.39681	4005925
	0.45	186.13148	193.86391	197.39566	4005155
$\alpha\text{-Fe-C-Cr}/\theta\text{-(FeCr)}_3\text{C}$	0.1	182.12587	191.81222	197.20185	3749928
	0.2	182.10725	191.80140	197.19499	3743808
	0.3	182.10428	191.78555	197.19340	3739320
	0.4	182.10137	191.77276	197.19026	3728712
	0.45	182.09994	191.76431	197.18820	3727896

表 7-12 α -Fe-C/ ε -Fe₃C、 α -Fe-C-M/ ε -(FeM)₃C 界面的电子结构参数

特征相相界面	$w(C)/\%$	$\Delta\rho_{\min}/\%$	$\Delta\rho'/\%$	$\Delta\rho_{\max}/\%$	σ
α -Fe-C/ ε -Fe ₃ C	0.1	24.65584	46.66812	69.55469	159750
	0.2	24.69694	46.96801	69.60657	159765
	0.3	24.73806	46.86689	69.91718	159690
	0.4	24.77921	46.95992	69.97111	159525
	0.45	24.79979	47.01107	69.99806	159435
α -Fe-C-Mn/ ε -(FeMn) ₃ C	0.1	20.00253	42.58764	68.02054	6570525
	0.2	20.05242	42.69159	68.07376	6561900
	0.3	20.10233	42.78530	68.12697	6548100
	0.4	20.15226	42.87696	68.18016	6539475
	0.45	20.17723	42.92692	68.20676	6541200
α -Fe-C-Si/ ε -(FeSi) ₃ C	0.1	21.72737	47.48418	77.43830	272052
	0.2	22.16949	47.60625	77.48994	271359
	0.3	22.23918	47.76097	77.54156	272745
	0.4	22.47300	47.88705	77.59317	272151
	0.45	22.50760	47.93724	77.61897	272151
α -Fe-C-Ni/ ε -(FeNi) ₃ C	0.1	16.76721	40.71764	65.03681	4513968
	0.2	16.83796	40.82759	65.08686	4505760
	0.3	16.90870	40.92768	65.13690	4501008
	0.4	17.46717	41.03767	65.18693	4494960
	0.45	17.50251	41.08692	65.21194	4494096
α -Fe-C-Cr/ ε -(FeCr) ₃ C	0.1	19.24372	48.29825	76.73355	30°8176
	0.2	19.62160	48.40804	76.85120	3083136
	0.3	19.76041	48.51649	76.90762	3079440
	0.4	19.81445	48.64078	76.96401	3070704
	0.45	19.84147	48.69834	76.99219	3070032

7.6.4 C 区的特征与特征相界面电子结构关系

疲劳裂纹扩展的 B 区段末, 应力强度因子 ΔK 所对应的循环载荷 σ_K 已经接近相界面最大电子密度差 $\Delta\rho_{\max}$ 所对应的界面强度值, 从此界面失去抵抗裂纹继续扩展的能力。随着 ΔK 进一步增大, 即疲劳裂纹扩展进入 C 区段, 相界面上的疲劳裂纹将在微观组织中扩展。当应力强度因子 ΔK 超过微观组织的断裂韧度 K_{IC} 时, 裂纹扩展的速率急剧增大, 从而导致材料的突发性断裂。

7.7 不扩展裂纹与特征相及相界面电子结构的关系

7.7.1 软钢中的不扩展裂纹

有研究者用软钢 (0.2% C) 两边开缺口的板状试样进行对称循环拉压实验, 测定缺口根部形成裂纹的长度。试样在机械加工后于真空中进行 650°C 、1h 的消除应力退火, V 形缺口 5mm 深。在不同的应力水平试验, 对于缺口根部半径 0.25mm 的试样获得的典型裂纹扩展曲线如图 7-4 所示。由图可知, 当载荷为 $\pm 39\text{MN}/\text{m}^2$ 、 $\pm 46\text{MN}/\text{m}^2$ 、 $\pm 50\text{MN}/\text{m}^2$ 时, 疲劳裂纹在初始阶段可以扩展到一定长度, 但此后随着加载周数的增加, 裂纹不再增长了。这时的裂纹成了不扩展裂纹, 或称停滞裂纹。如果增大疲劳载荷, 如为 $\pm 56\text{MN}/\text{m}^2$ 时, 随着加载周数的增加, 疲劳裂纹长度不断增大, 裂纹不断扩展。不扩展裂纹的问题具有重要实际意义, 目前为研究者所重视。

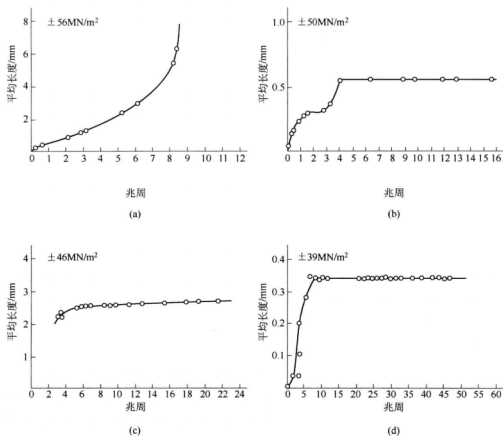


图 7-4 软钢 (0.20% C) 中疲劳裂纹的扩展

7.7.2 不扩展裂纹对应的特征相和相界面及其电子结构

出现不扩展裂纹的软钢试样机械加工后进行 650℃、1h 的真空退火,因此试样微观组织中的 θ -Fe₃C 应该聚合。退火后的组织中,除基体 α -Fe 和 θ -Fe₃C 特征相外,还有 α -Fe-Mn、 α -Fe-Si、 α -Fe-Ni 和 α -Fe-Cr 特征相。Mn、Si 作为常存杂质,对软钢性能有足够的贡献。Ni、Cr 作为软钢标准中允许的杂质,对软钢性能也有贡献。在理论探讨中也不容忽视。此外,还有 θ -(FeMn)₃C、 θ -(FeSi)₃C、 θ -(FeNi)₃C、 θ -(FeCr)₃C 特征相。同样,它们对软钢性能的影响也不容忽视。

微观组织中的特征相界面有 α -Fe/ α -Fe-Mn、 α -Fe/ α -Fe-Si、 α -Fe/ α -Fe-Ni、 α -Fe/ α -Fe-Cr 和 α -Fe/ θ -Fe₃C、 α -Fe/ θ -(FeMn)₃C、 α -Fe/ θ -(FeSi)₃C、 α -Fe/ θ -(FeNi)₃C、 α -Fe/ θ -(FeCr)₃C。

α -Fe-Mn、 α -Fe-Si、 α -Fe-Ni、 α -Fe-Cr 特征相的电子结构表 7-1 已经给出。 α -Fe/ α -Fe、 α -Fe/ α -Fe-Mn、 α -Fe/ α -Fe-Si、 α -Fe/ α -Fe-Ni、 α -Fe/ α -Fe-Cr 相界面的电子结构表 7-3 已经给出。 α -Fe/ θ -Fe₃C、 α -Fe/ θ -(FeMn)₃C、 α -Fe/ θ -(FeSi)₃C、 α -Fe/ θ -(FeNi)₃C、 α -Fe/ θ -(FeCr)₃C 相界面的电子结构表 7-5 已经给出。

这些特征相及相界面的电子结构参数将用于不扩展裂纹形成机制的讨论中。

7.7.3 特征相及相界面的电子结构对不扩展裂纹的影响

为了便于论述问题,将表 7-1,表 7-3,表 7-5 中的 n'_A 、 $\Delta\rho'$ 值汇总在表 7-13。

表 7-13 α -Fe-M、 α -Fe/ α -Fe-M、 α -Fe/[Fe(M)]₃C 的 n'_A 及 $\Delta\rho'$

特征相界面	n'_A	特征相界面	$\Delta\rho' / \%$	特征相界面	$\Delta\rho' / \%$
α -Fe	0.38554	α -Fe/ α -Fe-Mn	7.49648	α -Fe/Fe ₃ C	199.80445
α -Fe-Mn	0.47368	α -Fe/ α -Fe-Si	5.59675	α -Fe/(FeMn) ₃ C	199.81505
α -Fe-Si	0.47346	α -Fe/ α -Fe-Ni	13.53745	α -Fe/(FeSi) ₃ C	199.68821
α -Fe-Ni	0.51114	α -Fe/ α -Fe-Cr	5.28211	α -Fe/(FeNi) ₃ C	199.77016
α -Fe-Cr	0.47847			α -Fe/(FeCr) ₃ C	199.69930

如前所述,表 7-13 中的 n'_A 值表征特征相的强度,或对疲劳裂纹扩展的阻力。当循环载荷 σ 分别大于 n'_A 表征的各特征相的强度时,各特征相中均有裂纹形成并向相界面扩展。 $\Delta\rho'$ 表征相界面的强度或相界面对裂纹形成和扩展的阻力。当循环载荷 σ 增大到足以克服表 7-10 中 $\Delta\rho'$ 表征的各相界面对裂纹扩展的阻

力, α -Fe/ α -Fe-M 各相界面上的裂纹形成并将向 α -Fe/ $[\text{Fe}(\text{M})]_3\text{C}$ 相界面扩展。但是, 与特征相 α -Fe-M 中的裂纹扩展到 α -Fe/ α -Fe-M 相界面不同, α -Fe-M 相中的裂纹扩展到 α -Fe/ α -Fe-M 相界面需要克服的阻力很小。除 α -Fe/ α -Fe-Ni 相界面外, 其余相界面上的电子密度差 $\Delta\rho'$ 均小于 10%, 按第 5~6 章的计算, α -Fe/ α -Fe-Mn、 α -Fe/ α -Fe-Si、 α -Fe/ α -Fe-Cr 相界面的强度与基体 α -Fe 相的强度差均小于 10%, 按一级近似计算, 强度几乎无差别, 所以 α -Fe-M 特征相中裂纹很容易扩展到 α -Fe/ α -Fe-M 相界面上。 α -Fe/ $[\text{Fe}(\text{M})]_3\text{C}$ 相界面则不同, 电子密度差 $\Delta\rho'$ 极大, 比 α -Fe/ α -Fe-M 相界面大 5 个数量级, 因此相界面强度极高, 对 α -Fe/ α -Fe-M 相界面裂纹向 α -Fe/ $[\text{Fe}(\text{M})]_3\text{C}$ 相界面扩展极为不利, 只有当循环拉压载荷或应力强度因子 ΔK 增大到足以克服 α -Fe/ $[\text{Fe}(\text{M})]_3\text{C}$ 相界面电子密度差 $\Delta\rho'$ 提供的阻力时, α -Fe/ α -Fe-M 相界面上的疲劳裂纹才会扩展到 α -Fe/ $[\text{Fe}(\text{M})]_3\text{C}$ 相界面中。所以, 在此之前, 尽管循环拉压载荷在不断增加, 也不会出现裂纹扩展, 于是循环载荷的这一区段, 出现了不扩展裂纹。当应力强度因子 ΔK 或循环载荷 σ 增大到足以克服 α -Fe/ $[\text{Fe}(\text{M})]_3\text{C}$ 相界面电子密度差 $\Delta\rho'$ 提供的阻力时, α -Fe/ $[\text{Fe}(\text{M})]_3\text{C}$ 相界面上裂纹将形成并随着载荷 σ 或 ΔK 增加不断扩展。

7.8 微观组织的电子结构对疲劳裂纹扩展阈值 ΔK_{th} 的影响

已有研究表明, 大晶粒尺寸低屈服强度析出强化铁素体组织竟有高的阈值, 而高强度的贝氏体和回火马氏体反而具有低的阈值; 具有低阈值的回火马氏体却有高的疲劳极限, 而具有高阈值的析出强化铁素体却有低的疲劳极限。因此, 阻止裂纹萌生的能力和阻止裂纹扩展的能力是全然不同的, 下面用表 7-14 中微观组织的电子结构参数解释这一现象。

表 7-14 析出强化铁素体、回火马氏体 (或贝氏体) 的电子结构参数 (0.45% C)

微观组织	特征相界面	$\Delta\rho'/\%$	$\Delta\rho_{\min}/\%$	$\Delta\rho_{\max}/\%$	σ
析出强化 铁素体组织	α -Fe/ θ -Fe ₃ C	199.80445	199.43964	199.92034	29748
	α -Fe/ θ -(FeMn) ₃ C	199.81505	199.48067	199.91880	31758
	α -Fe/ θ -(FeSi) ₃ C	199.68821	199.37354	199.84814	7504
	α -Fe/ θ -(FeNi) ₃ C	199.77016	199.47084	199.89378	26795
	α -Fe/ θ -(FeCr) ₃ C	199.69930	199.30741	199.88526	27336
	α -Fe/ θ -(FeMo) ₃ C	199.75885	199.22845	199.90266	13534
	α -Fe/ θ -(FeV) ₃ C	199.74102	199.11855	199.91399	18626

续表 7-14

微观组织	特征相界面	$\Delta\rho'/\%$	$\Delta\rho_{\min}/\%$	$\Delta\rho_{\max}/\%$	σ
回火马氏体组织	$\alpha - \text{Fe} - \text{C}/\varepsilon - \text{Fe}_3\text{C}$	47.01107	24.79979	69.99806	159435
	$\alpha - \text{Fe} - \text{C} - \text{Mn}/\varepsilon - (\text{FeMn})_3\text{C}$	42.92692	20.17723	68.20676	6541200
	$\alpha - \text{Fe} - \text{C} - \text{Si}/\varepsilon - (\text{FeSi})_3\text{C}$	47.93724	22.50760	77.61897	272151
	$\alpha - \text{Fe} - \text{C} - \text{Ni}/\varepsilon - (\text{FeNi})_3\text{C}$	41.08692	17.50251	65.21194	4494096
	$\alpha - \text{Fe} - \text{C} - \text{Cr}/\varepsilon - (\text{FeCr})_3\text{C}$	48.68834	19.84147	76.99219	3070032
	$\alpha - \text{Fe} - \text{C} - \text{Mo}/\varepsilon - (\text{FeMo})_3\text{C}$	40.693747	11.068248	77.522511	1552721
	$\alpha - \text{Fe} - \text{C} - \text{V}/\varepsilon - (\text{FeV})_3\text{C}$	46.08320	4.74672	89.70863	3331881

表 7-14 的数据表明,析出强度铁素体组织与回火马氏体或贝氏体组织比较,相界面上的电子密度差 $\Delta\rho'$ 是不同的。析出强化铁素体组织相界面上,电子密度差 $\Delta\rho'$ 很大,最小电子密度差 $\Delta\rho_{\min}$ 与最大电子密度差 $\Delta\rho_{\max}$ 相差很小。相界面上的原子状态组数 σ 也较小。回火马氏体或贝氏体(下)界面上,电子密度差 $\Delta\rho'$ 很小,但 $\Delta\rho_{\min}$ 与 $\Delta\rho_{\max}$ 相差较大,且 σ 也较多。

如前所述,如果认为相界面上的最小电子密度差 $\Delta\rho_{\min}$ 愈小,对裂纹萌生的阻力愈小,界面上电子密度差 $\Delta\rho_{\max}$ 愈大,对裂纹扩展的阻力大,显然析出强化铁素体组织的相界面对裂纹萌生和扩展的阻力都大,即裂纹萌生的阈值和裂纹扩展的阈值都高。回火马氏体和贝氏体相界面上,对裂纹萌生和裂纹扩展的阻力都小,即裂纹萌生和扩展的阈值都小。由此析出强化铁素体组织具有最高阈值。高强度的回火马氏体和贝氏体反而具有低的阈值便得到了印证。

析出强化铁素体界面上, $\Delta\rho_{\min}$ 和 $\Delta\rho_{\max}$ 的差值很小,这意味着裂纹萌生后马上就会扩展;而回火马氏体和贝氏体尽管裂纹萌生的阈值低,但由于 $\Delta\rho_{\min}$ 和 $\Delta\rho_{\max}$ 差值很大,裂纹萌生后不会像析出强化铁素体界面裂纹扩展得那样快,所有延迟了裂纹扩展的时间。另一方面,析出强化铁素体组织与回火马氏体和贝氏体相界面上 σ 值相差竟达两个数量级,按 7.1 节所述,回火马氏体和贝氏体组织的疲劳周数 N 应高于析出强化铁素体组织。

综上所述,表 7-14 的电子结构参数对现有的研究结果给出了较为满意的解释。

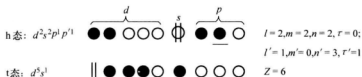
工程测量中,宏观物理量是微观状态统计值的反映,因此实验测量中的阈值应是表 7-14 中 σ 个组态下的统计值 $\Delta\rho'$,而不是 $\Delta\rho_{\min}$ 和 $\Delta\rho_{\max}$,这正与现有研究中发现的“大晶粒尺寸低屈服强度的析出强化铁素体组织具有最高的阈值,而高强度的回火马氏体反而具有低的阈值;具有低阈值回火马氏体却有高的疲劳极限,而具有高阈值的析出强化铁素体却有低的疲劳极限”相吻合。

7.9 淬火回火微观组织的电子结构及其疲劳性能预测

7.9.1 淬火、不同温度回火微观组织的电子结构

如第4章所述, 淬火、低温回火的微观组织是回火马氏体, 特征相是 α -Fe-C、 α -Fe-C-M 和 ε -Fe₃C、 ε -(FeM)₃C。 α -Fe-C 与 ε -Fe₃C 组成共格相界面 α -Fe-C/ ε -Fe₃C, α -Fe-C-M 与 ε -(FeM)₃C 组成共格相界面 α -Fe-C-M/ ε -(FeM)₃C。以 0.45% 的碳素钢为例, 回火马氏体相界面的电子结构见表 7-14, 为便于中碳低合金钢的讨论, 表中又增加了常用合金元素 Mo 和 V。合金元素 Mo 和 V 的杂化见表 7-15 (Mo)、表 7-16 (V)。

表 7-15 Mo 的甲种 (A 种) 杂化表

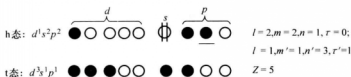


σ	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
C_{ho}	1	0.8239	0.6193	0.5131	0.3728	0.2681	0.1712	0.1180	0.0445	0
C_{to}	0	0.1761	0.3807	0.4869	0.6272	0.7319	0.8288	0.8820	0.9556	1
n_{To}	6	5.6479	5.2386	5.0261	4.7456	4.5361	4.3425	4.2361	4.0889	4
n_{lo}	2	1.6479	1.2386	1.0261	0.7456	0.5361	0.3425	0.2361	0.0889	0
n_{co}	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4
$R_{\sigma}(I)/\text{nm}$	0.14007	0.13254	0.12378	0.11923	0.11323	0.10875	0.10461	0.10233	0.09918	0.09728

如第5章所述, 淬火、中温回火的微观组织是屈氏体, 特征相为 α -Fe-C、 α -Fe-C-M 和 θ -Fe₃C、 θ -(FeM)₃C。它们组成相界面 α -Fe-C/ θ -Fe₃C、 α -Fe-C-M/ θ -(FeM)₃C。含 0.45% C 的碳素钢中温回火屈氏体相界面的电子结构见表 7-17。同样为便于中碳低合金钢的讨论, 表中已给出了常用合金元素 Mo、V 的屈氏体的电子结构。

淬火、高温回火的微观组织是索氏体, 特征相 α -Fe 和聚合了的 θ -Fe₃C 和 ε -(FeM)₃C。特征相相界面为 α -Fe/ θ -Fe₃C、 α -Fe-C-M/ θ -(FeM)₃C。索氏体相界面的电子结构与表 7-14 中的析出强化铁素体相界面的电子结构相同。

表 7-16 V 的甲种 (无磁) (A 种) 杂化表



σ	1	2	3	4	5	6	7	8	9
C_{hr}	1	0.9986	0.9971	0.9833	0.9539	0.9053	0.7407	0.6237	0.5816
C_{ur}	0	0.0014	0.0029	0.0167	0.0461	0.0947	0.2593	0.3763	0.4184
n_{1r}	5	5	5	5	5	5	5	5	5
n_{1u}	1	0.9986	0.9971	0.9833	0.9539	0.9053	0.7407	0.6237	0.5816
n_{cu}	4	4.0014	4.0029	4.0167	4.0461	4.0947	4.2593	4.3763	4.4184
$R_g(I)/nm$	0.13900	0.13897	0.13894	0.13863	0.13799	0.13692	0.13330	0.13072	0.12979
σ	10	11	12	13	14	15	16	17	18
C_{hr}	0.5686	0.5135	0.3908	0.1861	0.1001	0.0288	0.0041	0.0020	0
C_{ur}	0.4314	0.4865	0.6092	0.8139	0.8999	0.9712	0.9959	0.9980	1
n_{1r}	5	5	5	5	5	5	5	5	5
n_{1u}	0.5686	0.5135	0.3908	0.1861	0.1001	0.0288	0.0041	0.0020	0
n_{cu}	4.4314	4.4865	4.6092	4.8139	4.8999	4.9712	4.9959	4.9980	5
$R_g(I)/nm$	0.12951	0.12830	0.12560	0.12109	0.11920	0.11763	0.11709	0.11704	0.11700

表 7-17 屈氏体的电子结构

特征相界面	$\Delta\rho'/\%$	$\Delta\rho_{min}/\%$	$\Delta\rho_{max}/\%$	σ
$\alpha - \text{Fe} - \text{C}/\theta - \text{Fe}_3\text{C}$	194.64109	185.33664	198.04338	4719276
$\alpha - \text{Fe} - \text{C} - \text{Mn}/\theta - (\text{FeMn})_3\text{C}$	194.92655	186.37788	198.00429	5392224
$\alpha - \text{Fe} - \text{C} - \text{Si}/\theta - (\text{FeSi})_3\text{C}$	191.21153	183.68622	196.28308	307888
$\alpha - \text{Fe} - \text{C} - \text{Ni}/\theta - (\text{FeNi})_3\text{C}$	193.86391	186.13148	197.39566	4005155
$\alpha - \text{Fe} - \text{C} - \text{Cr}/\theta - (\text{FeCr})_3\text{C}$	191.76431	182.09994	197.18820	3727896
$\alpha - \text{Fe} - \text{C} - \text{Mo}/\theta - (\text{FeMo})_3\text{C}$	193.59082	180.17653	197.60651	107206
$\alpha - \text{Fe} - \text{C} - \text{V}/\theta - (\text{FeV})_3\text{C}$	193.24583	187.87554	197.88843	2169234

7.9.2 淬火、不同温度回火微观组织的疲劳性能预测

比较表 7-14、表 7-17 中回火马氏体、屈氏体、索氏体的电子结构可发现：回火马氏体的 $\alpha\text{-Fe-C}/\varepsilon\text{-Fe}_3\text{C}$ 、 $\alpha\text{-Fe-C-M}/\varepsilon\text{-(FeM)}_3\text{C}$ 共格界面上，电子密度差的统计值 $\Delta\rho'$ 最小，索氏体中聚合长大的 $\theta\text{-Fe}_3\text{C}$ 、 $\theta\text{-(FeM)}_3\text{C}$ 与 $\alpha\text{-Fe}$ 的相界面、 $\alpha\text{-Fe}/\theta\text{-(FeM)}_3\text{C}$ 电子密度差的统计值 $\Delta\rho'$ 最大。具有一定饱和度的固溶体 ($\alpha\text{-Fe-C}$ 、 $\alpha\text{-Fe-C-M}$) 和 $\theta\text{-Fe}_3\text{C}$ 、 $\theta\text{-(FeM)}_3\text{C}$ 的混合物屈氏体的相界面 $\alpha\text{-Fe-C}/\theta\text{-Fe}_3\text{C}$ 、 $\alpha\text{-Fe-C-M}/\theta\text{-(FeM)}_3\text{C}$ 上电子密度差的统计值远大于回火马氏体而稍低于索氏体。按第 4~6 章的强度计算方法，可分别计算出淬火、不同温度回火时微观组织相界面的“特征强度”。特征强度是不计算相或相界面数量 W ，只与电子结构参数有关的强度。例如高温回火时 $\alpha\text{-Fe}$ 的强度为 275MPa， $\alpha\text{-Fe}/\theta\text{-Fe}_3\text{C}$ 界面的电子密度差统计值 $\Delta\rho' = 199.80445\%$ ，按第 4、5、6 章中相界面电子密度差统计值 $\Delta\rho'$ 愈大，相界面应力愈高，因此相界面强度愈大的计算思想， $\alpha\text{-Fe}/\theta\text{-Fe}_3\text{C}$ 相界面的特征强度 $\sigma_{\alpha\text{-Fe}/\theta\text{-Fe}_3\text{C}}^*$ 应为 $\sigma_{\alpha\text{-Fe}/\theta\text{-Fe}_3\text{C}}^* = 275 \times 199.80445\% = 549.46100\text{MPa}$ 。

同样按第 4~6 章的计算，代入表 7-14、表 7-17 中各种相界面的 $\Delta\rho'$ ，便可计算出相应相界面的特征强度。代入表 7-14、表 7-17 中的 $\Delta\rho_{\min}$ 和 $\Delta\rho_{\max}$ 值，便可得到相应相界面的最小特征强度和最大特征强度。下面，以不含合金元素 M 的特征相及相界面为例，讨论不同温度回火微观组织的电子结构与疲劳性能的关系。表 7-18 汇总了不同回火温度微观组织的电子结构参数对疲劳性能的影响。

表 7-18 不同回火温度微观组织的电子结构对疲劳性能的影响

回火温度	低温回火	中温回火	高温回火	回火组织的电子结构参数比较
微观组织	回火马氏体	屈氏体	索氏体	
特征相界面	$\alpha\text{-Fe-C}/\varepsilon\text{-Fe}_3\text{C}$	$\alpha\text{-Fe}/\theta\text{-Fe}_3\text{C}$	$\alpha\text{-Fe}/\theta\text{-Fe}_3\text{C}$	
$\Delta\rho'/\%$	47.01107 (最小)	194.64109 (较大)	199.80445 (最大)	
$\Delta\rho_{\min}/\%$	24.79979 (最小)	185.33664 (较大)	199.43964 (最大)	
$\Delta\rho_{\max}/\%$	69.99806 (最小)	198.04338 (较大)	199.92034 (最大)	
相界面原子状态组数 σ	159435 (中等)	4719276 (最大)	29748 (最小)	
特征强度 σ^* 统计值/MPa	388.86597 (最小)	1610.03298 (最大)	549.46100 (较小)	
最小特征强度/MPa	205.014084 (最小)	1533.07208 (最大)	548.46000 (较小)	
最大特征强度/MPa	579.01001 (最小)	1638.17367 (最大)	549.78000 (较小)	

续表 7-18

裂纹萌生孕育期 N_0	最小	最大	较大	对疲劳性能的影响
裂纹扩展的阈值 ΔK_{th}	最小	最大	较大	
与界面原子状态组数 σ 对应的循环周数 N	中等	最大	最小	
疲劳性能预测	—	最好	—	结论

提高材料的疲劳性能有两个途径, 一个是延迟疲劳裂纹的孕育期 N_0 , 另一个是提高疲劳裂纹扩展的阈值 ΔK_{th} 。从表 7-18 的对比中可清楚地看到如下结果:

(1) 中温回火的屈氏体组织中, 相界面的最小特征强度远远高于回火马氏体及索氏体, 可有效阻止裂纹的萌生, 即疲劳裂纹的孕育期 N_0 将大于回火马氏体及索氏体。

(2) 中温回火的屈氏体组织中, 相界面的最大特征强度也远远高于回火马氏体及索氏体, 所以屈氏体组织中裂纹的展开阈值 ΔK_{th} 也将大于回火马氏体及索氏体。

(3) 屈氏体组织中, 界面上稳定存在的原子状态组数 σ 也远大于回火马氏体及索氏体。界面上的原子状态组数 σ 愈多受循环载荷作用时界面的稳定性愈不容易遭到破坏, 因此界面愈稳定, 从而循环周数 N 愈高。

综上所述, 中温回火屈氏体组织中 N_0 、 ΔK_{th} 、 σ 均出现峰值, 因此疲劳性能最好。

对淬火、回火组织中含合金元素 M 的其他特征相界面电子结构 (见表 7-14、表 7-17 中的 $\alpha - \text{Fe} - \text{C}/\varepsilon - \text{Fe}_3\text{C}$ 、 $\alpha - \text{Fe} - \text{C}(\text{M})/\theta - [\text{Fe}(\text{M})]_3\text{C}$ 、 $\alpha - \text{Fe}/\theta - [\text{Fe}(\text{M})]_3\text{C}$) 进行比较分析, 也有同样的结果。即含合金元素 M 的合金屈氏体组织疲劳性能也最好。

7.9.3 预测结果印证

已有研究者研究了几种结构钢淬火成合金马氏体后, 回火温度对某些机械性能的影响。对疲劳性能的实验结果表明, 传统概念中的最佳性能组合—高温调质, 由于牺牲了强度取了塑性, 许多情况下不能得到高的承载能力和长的使用寿命; 反之, 过高的追求强度而选择了低温回火, 也不能获得最佳的失效抗力。而中碳钢中温回火在许多情况下表现了很大的优越性。这与表 7-18 中不同回火温度下微观组织的电子结构对疲劳性能的影响非常吻合。现有研究表明, 中碳钢和中碳低合金钢, 即使含有相当尖锐的缺口 (K_t 在 4 左右) 情况下, 400 ~ 500℃

中温回火在各种静、动载荷下都表现有最佳的失效抗力。这一实验结果与表 7-14、表 7-17 中的计算和表 7-18 中的预测相吻合。

目前报道的中碳低合金钢 400℃ 中温回火时出现最低的疲劳裂纹扩展速率 $\frac{da}{dN}$ 的研究结果与本节的电子结构计算及疲劳性能预测有较好的符合。

7.10 45 钢调质微观组织疲劳性能理论预测

7.10.1 45 钢调质微观组织的电子结构

热处理工艺中将淬火 + 高温回火称为调质，对于 45 钢来说，淬火后的 α' -Fe-C、 α' -Fe-C-Mn 特征相高温回火时已转变为索氏体，即 α -Fe 和 θ -Fe₃C、 θ -(FeMn)₃C 的混合物。对含杂质元素的 α' -Fe-C-Si、 α' -Fe-C-Ni、 α' -Fe-C-Cr 少量特征相，尽管共价键能较大，推迟马氏体向回火马氏体、回火马氏体向屈氏体的转变，但在高温回火时， α' -Fe-C-Si、 α' -Fe-C-Ni、 α' -Fe-C-Cr 也发生了索氏体转变，即转变为 α -Fe 与 θ -(FeSi)₃C、 α -Fe 与 θ -(FeNi)₃C、 α -Fe 与 θ -(FeCr)₃C 的混合物。

于是 45 钢淬火、高温回火后特征相界面的电子结构见表 7-14。

7.10.2 45 钢调质微观组织特征强度的计算

7.9 节中已经给出了特征强度的概念。下面计算 45 钢淬火、高温回火后各种特征相界面的特征强度 σ^* 。

$$\sigma_{\alpha-\text{Fe}/\theta-\text{Fe}_3\text{C}}^* = \sigma_{\text{T}}^{\alpha-\text{Fe}} \times \Delta\rho_{\alpha-\text{Fe}/\theta-\text{Fe}_3\text{C}}$$

$$\sigma_{\alpha-\text{Fe}/\theta-(\text{FeMn})_3\text{C}}^* = \sigma_{\text{T}}^{\alpha-\text{Fe}} \times \Delta\rho_{\alpha-\text{Fe}/\theta-(\text{FeMn})_3\text{C}}$$

$$\sigma_{\alpha-\text{Fe}/\theta-(\text{FeSi})_3\text{C}}^* = \sigma_{\text{T}}^{\alpha-\text{Fe}} \times \Delta\rho_{\alpha-\text{Fe}/\theta-(\text{FeSi})_3\text{C}}$$

$$\sigma_{\alpha-\text{Fe}/\theta-(\text{FeNi})_3\text{C}}^* = \sigma_{\text{T}}^{\alpha-\text{Fe}} \times \Delta\rho_{\alpha-\text{Fe}/\theta-(\text{FeNi})_3\text{C}}$$

$$\sigma_{\alpha-\text{Fe}/\theta-(\text{FeCr})_3\text{C}}^* = \sigma_{\text{T}}^{\alpha-\text{Fe}} \times \Delta\rho_{\alpha-\text{Fe}/\theta-(\text{FeCr})_3\text{C}}$$

式中， $\sigma_{\text{T}}^{\alpha-\text{Fe}} = 275\text{MPa}$ 为 α -Fe 的最大强度。因为高温回火不是平衡态， α -Fe 不能取平衡组织时的强度值 ($\sigma^{\alpha-\text{Fe}} = 165\text{MPa}$)； $\Delta\rho$ 将分别取 $\Delta\rho_{\min}$ 、 $\Delta\rho_{\max}$ 和 $\Delta\rho'$ 。

为了讨论问题方便，将 45 钢淬火 + 650℃ 高温回火微观组织的电子结构和计算的特征强度 σ^* 汇总在表 7-19。

表 7-19 45 钢调质微观组织的电子结构及特征强度 σ^*

特征相界面	$\frac{\Delta\rho_{\min}}{\sigma^*}/\text{MPa}$	$\frac{\Delta\rho}{\sigma^*}/\text{MPa}$	$\frac{\Delta\rho_{\max}}{\sigma^*}/\text{MPa}$	σ
$\alpha - \text{Fe}/\theta - \text{Fe}_3\text{C}$	199.43964/548.46000	199.80445/549.46100	199.92034/549.78000	29748
$\alpha - \text{Fe}/\theta - (\text{FeMn})_3\text{C}$	199.48067/548.57275	199.81505/549.49125	199.91880/549.77725	31758
$\alpha - \text{Fe}/\theta - (\text{FeSi})_3\text{C}$	199.37354/548.27850	199.68821/549.14200	199.84814/549.58200	7504
$\alpha - \text{Fe}/\theta - (\text{FeNi})_3\text{C}$	199.47084/548.54525	199.77016/549.36750	199.89378/549.70850	26795
$\alpha - \text{Fe}/\theta - (\text{FeCr})_3\text{C}$	199.30741/548.09425	199.69930/549.17225	199.88526/549.68375	27336

7.10.3 45 钢调质微观组织疲劳性能预测

第 6 章的计算表明, 45 钢调质后强度为 686MPa (实验曲线为 710MPa), 各特征相界面的最小特征强度均在 548MPa 数量级, 见表 7-19。循环载荷作用下特征相各界面上若无疲劳裂纹萌生, 循环载荷最大值 σ_{\max} 应小于 548MPa; 相界面上的裂纹萌生后若不向微观组织中扩展, 循环载荷的最大值 σ_{\max} 应小于 549MPa, 宏观测量值应是 $\Delta\rho'$ 对应的特征强度 $\sigma^* = 548 \sim 549\text{MPa}$ 数量级。此时相界面上的原子状态组数如表中的 σ 所示。如果认为每循环一周界面上原子组态改变 1 次, 则 σ 恰与循环周数 N 相当。

据表 7-19 可预测:

(1) 若获得 $N \geq 10^4$ 的疲劳寿命, 最大循环载荷 $\sigma_{\max} < 548\text{MPa}$ 。

(2) 依“与拉伸轴向成 45° 时滑移分切应力最大”, 获得永久疲劳极限 $N \geq 10^7$ 的最大循环载荷应小于 388MPa, 即 $\sigma_{\max} = 549 \times \frac{\sqrt{2}}{2} = 388\text{MPa}$ 。

7.10.4 预测结果印证

45 钢调质处理后旋转弯曲光滑 ($K_t = 1$) 试件疲劳试验原始数据见表 7-20。表中成组试验的 σ_{\max} 取为 480MPa (小于 548MPa) 疲劳寿命均在 $19 \times 10^3 = 1 \times 10^4$ 周以上。

升降法试验中, 指定寿命 $N = 10^7$ 时, $\sigma = 390\text{MPa}$, 这个值与计算值 388MPa 几乎相同。

表 7-20 调质出来后旋转弯曲光滑 ($K_t=1$) 试件疲劳试验原始数据

试验方法	σ_{\max}/MPa	疲劳寿命 $N/10^3$ 周						最小寿命 $N_0/10^3$ 周	特征寿命 $N_a/10^3$ 周	形状参数 b
$K_1 = 1 \quad R = -1$										
喇叭形试件 $R = 75\text{mm}$										
成组 试验	480	19.7	20.2	21.4	22.6	23.2	19.3	27.9	0.8070	
		24.7	27.5	31.1	36.7	57.5				
	450	33.8	50.6	51.5	52.1	56.8	25.1	72.2	1.6103	
		57.8	59.0	85.7	89.1	121.6				
	425	107.6	117.2	121.9	147.0	162.9	104.5	217.8	0.6968	
		163.3	207.3	232.2	265.3	1008.8				
	405	178.3	186.3	208.4	236.3	282.5	172.5	431.9	0.6491	
		428.4	527.1	627.8	676.5	1224.1				
升降法	400	709.9	191.7	278.2	—	—	指定寿命, $N = 10^7$ $\bar{\sigma} = 390\text{MPa}$			
	390	$> 10^4$	1669.9	$> 10^4$	488.3	1013.9				
	380	$> 10^4$	731.6	921.7	$> 10^4$	—				
	375	$> 10^4$	$> 10^4$	—	—	—				

参考文献

- [1] H. 米格兰比. 材料的塑性变形与断裂 [M]. 北京: 科学出版社, 1998.
- [2] 余瑞璜. 固体与分子经验电子理论 [J]. 科学通报, 1978, 23 (4): 217 ~ 224.
- [3] 张瑞林. 固体与经验电子理论 [M]. 长春: 吉林科学技术出版社, 1993.
- [4] 刘志林, 李志林, 刘伟东. 界面电子结构与界面性能 [M]. 北京: 科学出版社, 2002.
- [5] 刘志林, 林成. 合金电子结构参数统计值及合金力学性能计算 [M]. 北京: 冶金工业出版社, 2008.
- [6] 刘志林. 合金价电子结构与成分设计 [M]. 长春: 吉林科学技术出版社, 2002.
- [7] 工程材料实用手册编辑委员会. 工程材料实用手册 (第二版) [M]. 北京: 中国标准出版社, 2002.
- [8] 刘云旭. 金属热处理原理 [M]. 北京: 机械工业出版社, 1981.
- [9] 周惠久. 钢的回火与强度塑性的配合 [J]. 机械工程学报, 1980, 16 (3): 1.
- [10] Guo Yongquan, Yu Ruihuang, Zhang Ruilin. Calculation of magnetic properties and analysis of valence electron structures of $\text{LaT}_{13-x}\text{Al}_x$ ($T = \text{Fe, Co}$) compounds [J]. J. Phys. Chem. B, 1998, 102 (1): 9 ~ 15.
- [11] Liu Zhilin, Liu Weidong, Lin Cheng. Prediction of end-roll strength and rapid adjustment of the on-the-spot composition in automobile cross-beam steel [J]. Progress in Natural Science, 2004, 14 (12): 1104 ~ 1108.
- [12] Lin Cheng, Liu Zhilin, Zhao Yongqing. Theoretical research on phase transformations in metastable β -Titanium alloys [J]. Metallurgical and materials Transactions A. 2009, 40A (5): 1049 ~ 1058.
- [13] Liu Zhilin, Lin Cheng, Liu Yan, Guo Yanchang. Calculation of the end-rolling strength in Q235 strip steel by the alloying electron structure parameters [J]. Progress in Natural Science, 2005, 15 (3): 252 ~ 257.
- [14] Liu Zhilin, Lin Cheng. Theoretical calculation of the finishing rolling elongation in non-quenched and tempered Si-Mn steel [J]. Progress in Natural Science, 2006, 16 (1): 78 ~ 83.
- [15] 余瑞璜, 张瑞林. 铁-碳、铁-氮系中几种固溶体的研究 (1) —— γ -Fe-C 固溶体的价电子结构与 α -x 曲线 [J]. 吉林大学自然科学学报, 1984 (1): 51 ~ 59.
- [16] 李志林, 刘伟东, 林成. 连铸连轧非调质钢的强度计算及其预报 [J]. 金属学报, 2004, 40 (12): 1248 ~ 1252.
- [17] Liu Zhilin, Lin Cheng, Liu Yan, Guo Yanchang. Theoretical calculation of the finishing rolling elongation in alloying non-quenched and tempered steel [J]. Progress in Natural Science, 2006, 16 (8): 859 ~ 867.
- [18] Sun Yuejun, Li Sinan, Shi Haifang, Gao Zhiyu, Yang Shaobin. Theoretical calculation of electronic structure and mechanical properties of quenched carbon structural steel [J]. Materials Science Forum. 2013 (749): 528 ~ 534.

- [19] Liu Zhilin, Lin Cheng, Liu Yan, Guo Yanchang. Theoretical calculation of the impact work in alloying non-quenched and tempered steel [J]. Science in China, Ser E, 2006, 49 (3): 257 ~ 273.
- [20] 李志林, 刘志林, 孙振国. 合金相结构因子和界面结合因子的计算方法及其在合金设计中的应用 [J]. 金属学报, 1999, 35 (7): 673 ~ 681.
- [21] Liu Zhilin, Lin Cheng, Wang Ping. Theoretical calculation of the finishing rolling impact work in non-quenched and tempered Si-Mn steel [J]. Science in China, Ser E, 2006, 49 (1): 137 ~ 146.
- [22] 孙跃军, 李思南, 尚勇, 等. 碳对马氏体价电子结构参数及力学性能的影响 [J]. 材料科学与工程学报, 2013, 31 (1): 34 ~ 39.
- [23] Lin Cheng, Liu Zhilin. Statistical values of valence electron structure parameters applied to research on phase transition temperature and eutectoid reaction of titanium alloy [J]. Science in China, Ser E, 2008, 51 (11): 1867 ~ 1880.
- [24] 余瑞璜, 张瑞林. 奥氏体低温分解形式下贝氏体中的 ε -Fe₃C 相的价电子结构分析 [J]. 金属学报, 1982, 18 (4): 444 ~ 452.
- [25] Sun Zhenguo, Li Zhilin, Liu Zhilin. Calculation of the covalent electron density of (001) crystal plane of Fe₃C [J]. Chinese Science Bulletin, 1997, 42 (1): 80 ~ 82.
- [26] Liu Zhilin, Li Zhilin, Sun Zhenguo. Catalysis mechanism and catalyst design of diamond growth [J]. Metallurgical and Materials Transactions, 1999, 30A (11): 2757 ~ 2768.
- [27] Liu Zhilin, Lin Cheng, Liu Yan, Guo Yanchang. Calculation of the yield and tensile strength in the alloying non quenched-tempered steel by the electron structure parameters [J]. Progress in Natural Science, 2005, 15 (9): 832 ~ 837.
- [28] 孙跃军, 李思南, 尚勇, 等. 合金元素影响马氏体回火抗力的电子层次研究 [J]. 材料科学与工程学报, 2012, 30 (6): 900 ~ 903.
- [29] 孙跃军, 李擎宇, 李思南, 崔润达. Mo 强化 23MnNiMoCr54 钢机理的电子层次研究 [J]. 兵器材料科学与工程, 2013, 36 (2): 47 ~ 49.
- [30] Liu Zhilin, Lin Cheng, Liu Yan, Guo Yanchang. Calculation of the end-rolling strength in Q235 strip steel by the alloying electron structure parameters [J]. Progress in Natural Science, 2005, 15 (3): 252 ~ 257.
- [31] 刘禹门. 金属的疲劳 [M]. 西安: 陕西科学技术出版社, 1986.
- [32] 周慧久, 涂铭旌, 邓增杰. 再论发挥金属材料强度潜力问题—强度、塑性、韧度的合理配合 [J]. 西安交通大学学报, 1979, 4: 1 ~ 20.
- [33] 周慧久, 涂铭旌, 邓增杰. 再论发挥金属材料强度潜力问题—强度、塑性、韧度的合理配合 [J]. 西安交通大学学报, 1980, 3 (1): 25 ~ 38.
- [34] 刘志林, 戴天时, 杨双良, 张瑞林. I₂ 型多元固溶体价电子结构的计算 [J]. 中国科学 A 辑, 1989 (8): 880 ~ 886.
- [35] 张振宇, 刘志林. 马氏体的价电子结构与马氏体的弹性、红硬性、热强性以及碳的偏聚 [J]. 金属科学与工艺, 1992, 11 (3): 59 ~ 65.

- [36] 刘志林, 戴天时, 屈庸博, 杨双良, 张振宇. 低合金超高强度钢马氏体的价电子结构及其对强韧性的影响 [J]. 科学通报, 1990 (12): 891 ~ 894.
- [37] 刘艳, 刘志林, 刘伟东, 朱莹光. 应用相结构因子研究合金元素的固溶强化 [J]. 自然科学通报, 2002, 12 (11): 1172 ~ 1176.
- [38] 石德珂. 材料科学基础 [M]. 北京: 机械工业出版社, 1999.
- [39] 中国机械工程学会编委会. 热处理手册 (第4版) [M]. 北京: 机械工业出版社, 2008.
- [40] 林成, 刘志林. 价电子结构参数的统计值在钛合金相变温度及共析转变研究中的应用 [J]. 中国科学 E 辑, 2009, 39 (2): 214 ~ 223.

后 记

本书是作者在博士后研究工作的基础上修改而成的，感谢博士后合作导师潘一山教授和刘志林教授对作者研究工作的辛勤指导以及对本书提出的宝贵意见和建议。

杨绍斌教授和时海芳教授与作者同属一个课题组，感谢他们为本书做出的巨大贡献，本书所有的程序都由李思南硕士编写，李擎宇硕士为本书做了部分的文字修改工作，在此一并表示感谢。